

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES DES PÂTES ET PAPIERS

PAR
LOUIS-PHILIPPE DE SERRES

ADSORPTION DES CONTAMINANTS DE L'EAU BLANCHE SUR DES
SILICES COLLOÏDALES

FÉVRIER 2007

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

Avant-propos

Le secteur des pâtes et papier implique plusieurs procédés. Plusieurs paramètres se doivent d'être contrôlés et certains font l'objet d'un suivi sévère afin d'obtenir un papier de qualité. La recirculation de l'eau blanche devient un phénomène de plus en plus présent dans l'industrie papetière. Cette eau blanche contient des contaminants qui à la longue peuvent venir nuire à la fabrication d'un papier de qualité. Il devient intéressant alors de consacrer du temps à l'amélioration de cette eau recyclée. Un bon moyen de rehausser la qualité de l'eau blanche est de procéder à l'élimination des matières dissoutes et colloïdales présente dans celle-ci. L'objectif de notre étude portera donc sur la décontamination de l'eau blanche des usines de pâtes et papiers. Pour ce faire, nous utiliserons des silices colloïdales modifiées, par greffage, à l'aide de deux organosilanes. Ces silices modifiées auront un pouvoir adsorbant en plus d'avoir un caractère hydrophobe. Le pouvoir d'adsorption de ces silices sera vérifié sur des contaminants hydrophobes modèles (acide abiétique et oléique). Finalement, le tracé d'isotherme d'adsorption permettra de vérifier l'efficacité de ces silices modifiées.

Remerciements

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à mon directeur et mon codirecteur, les Docteurs Bruno Chabot et Claude Daneault pour l'orientation de mon projet. Leur disponibilité, leurs précieux conseils, leur expérience, leur grande patience et leur support moral ont été grandement appréciés tout au long de ce projet. Je tiens également à souligner tous les efforts et le temps qu'ils ont investis dans ce projet.

Je remercie le personnel du Centre Intégré en Pâtes et Papiers et mes collègues au centre pour leur soutien, leur collaboration et l'aide apportée.

Je remercie sincèrement le Conseil National de la recherche en sciences naturelles et en génie du Canada pour sa contribution financière.

Je tiens également à faire un petit remerciement spécial à Piyaporn Pairotpitukkul. Lors de ma maîtrise, j'ai pu rencontrer une personne exceptionnelle. Sa grande aide, ses nombreux encouragements, son soutien et sa bonne humeur ont été très appréciés lors de mes études à la maîtrise.

Finalement, je voudrais remercier très sincèrement mes parents, Andrée et Roger, pour leur confiance, leur grand soutien moral, leurs nombreux encouragements et l'aide qu'ils m'ont apportés lors de mes études universitaires

Février 2007

Résumé

La fermeture des circuits d'eau des industries papetières est de plus en plus courante. Ce sont surtout pour des raisons environnementales et économiques que les industries réduisent leur consommation d'eau fraîche.

Mais, comme la fabrication du papier exige l'utilisation d'une grande quantité d'eau, un système de recyclage de l'eau doit être instauré dans l'usine. Cette eau recyclée à l'intérieur des usines de pâtes et papiers a pour appellation : eau blanche.

Cette eau blanche, qui sert de nouveau pour la fabrication du papier, est surtout récupérée lorsque la feuille de papier se forme sur la toile de la machine à papier. Elle a comme caractéristique de contenir différentes composantes provenant du procédé de mise en pâte et de blanchiment.

L'eau blanche peut être vue comme un mélange contenant : des fibres, des fines, des charges minérales, des additifs chimiques et des matières dissoutes et colloïdales.

Ces substances dissoutes et colloïdales jouent un rôle très néfaste sur les opérations de fabrication du papier. Elles affectent surtout l'opération de la machine à papier et la qualité du produit. Une accumulation trop grande de ces substances engendre la formation de dépôts sur les équipements de la machine, ce qui peut provoquer des problèmes de casses et de trous dans le papier. Les propriétés de force du papier et la blancheur sont également affectés négativement. Ces substances nuisibles peuvent être chargées ou non.

Si les industries papetières optent pour un degré de fermeture plus élevé de leur circuit d'eau, elles entraînent inévitablement une accumulation plus grande de ces matières. De plus, l'utilisation grandissante de pâte recyclée par les usines affecte également le contenu en matières dissoutes et colloïdales. La pâte recyclée est une source importante de contaminants de toutes sortes et ceux-ci se retrouvent dans les eaux de procédés.

L'objectif de l'étude est de trouver une façon d'éliminer ces substances (surtout celles qui sont hydrophobes) de l'eau blanche. L'utilisation de silice colloïdale pour arriver à cet objectif est l'approche que nous avons utilisée. Cependant, la surface de la silice doit d'abord être modifiée. Nous avons étudié la modification des silices à l'aide de deux organosilanes dans diverses conditions. Ces silices modifiées possèdent un caractère hydrophobe et seront employées pour effectuer des tests d'adsorption de contaminants modèles tels l'acide abiétique et l'acide oléique.

Les résultats ont démontré que les silices modifiées par des organosilanes permettent l'élimination de ces substances.

Février 2007

Mots Clés

Silice, Surface, Eau blanche, Substances dissoutes et colloïdales, Greffage, Taux de greffage, Ratio silane/silice, Organosilane, 3-aminopropyltriéthoxysilane, Phényltriméthoxysilane, Hydrophobe, Adsorption, Acide abiétique, Acide oléique, Force ionique.

Table des Matières

| | |
|---|------|
| Avant-propos..... | ii |
| Remerciements..... | iii |
| Résumé..... | iv |
| Mots Clés..... | v |
| Table des Matières | vi |
| Liste des Figures..... | x |
| Liste des Tableaux..... | xiii |
| Liste des Équations | xv |
| Liste des Abréviations..... | xvii |
| Chapitre 1 - Introduction..... | 1 |
| 1.1 Principaux constituants d'une suspension fibreuse | 1 |
| 1.1.1 La fibre..... | 1 |
| 1.1.2 L'eau | 3 |
| 1.1.2.1 L'eau blanche | 3 |
| 1.2 Les pâtes..... | 4 |
| 1.2.1 Pâte mécanique | 4 |
| 1.2.2 Pâte chimique..... | 5 |
| 1.3 Problématique | 6 |
| 1.4 Objectif de l'étude..... | 7 |
| Chapitre 2 - Les matières dissoutes et colloïdales de l'eau blanche | 8 |
| 2.1 Généralités | 8 |
| 2.2 Principaux composants présents dans une eau blanche industrielle | 10 |
| 2.2.1 Composés représentatifs des matières dissoutes et colloïdales..... | 11 |

| | | |
|---|--|----|
| 2.3 | Problèmes reliés aux matières dissoutes et colloïdales..... | 17 |
| 2.3.1 | Effet sur la machine à papier et sur la qualité du papier | 17 |
| 2.4 | Élimination des matières dissoutes et colloïdales..... | 19 |
| 2.4.1 | Utilisation d'agents cationiques..... | 20 |
| 2.4.2 | Traitement enzymatique | 24 |
| 2.4.3 | Traitement par membrane..... | 25 |
| Chapitre 3 - Silice colloïdale..... | | 26 |
| 3.1 | Système silice-eau..... | 27 |
| 3.1.1 | Thermodynamique du système | 28 |
| 3.1.2 | Relation entre la composition et la taille des particules | 29 |
| 3.1.3 | Solubilité de la silice..... | 31 |
| 3.2 | Définition de la silice colloïdale et développement historique..... | 32 |
| 3.2.1 | Fabrication des petites particules de silice..... | 33 |
| 3.3 | Gel et poudre de silice..... | 34 |
| 3.3.1 | Caractéristiques physiques des gels et poudres | 35 |
| 3.3.1.1 | Taille et surface spécifique..... | 35 |
| 3.3.1.2 | Charge ionique des particules | 36 |
| 3.3.2 | Utilisations commerciales de la silice..... | 36 |
| 3.4 | Chimie de surface de la silice | 37 |
| 3.4.1 | Généralités | 37 |
| 3.4.2 | Déshydratation et réhydratation..... | 37 |
| 3.4.3 | Ionisation et charge de surface..... | 38 |
| 3.4.4 | Réaction non ionique sur la surface de la silice..... | 38 |
| 3.4.5 | Surface hydrophobe de la silice | 38 |
| 3.4.6 | Adsorption de polymères organiques sur la surface | 39 |
| Chapitre 4 - Greffage à la surface de la silice | | 40 |
| 4.1 | Modification chimique de la surface de la silice par un organosilane | 40 |
| 4.2 | Modification chimique en solution (eau)..... | 40 |
| 4.2.1 | Mécanisme du greffage..... | 40 |
| 4.3 | Paramètres affectant le greffage..... | 43 |
| 4.3.1 | Effet du ratio silane-silice | 43 |

| | | |
|---------------------------------|--|----|
| 4.3.2 | Effet de la température..... | 44 |
| 4.3.3 | Effet du pH | 45 |
| Chapitre 5 - Méthodologie | | 46 |
| 5.1 | Élimination des contaminants non chargés de l'eau blanche..... | 46 |
| 5.1.1 | Objectifs..... | 46 |
| 5.2 | Plan expérimental | 46 |
| 5.2.1 | Design expérimental | 46 |
| 5.2.2 | Structure du plan expérimental | 48 |
| 5.3 | Composés utilisés | 50 |
| 5.3.1 | Silice colloïdale | 50 |
| 5.3.2 | Organosilanes | 50 |
| 5.3.3 | Acides gras et résineux | 51 |
| 5.4 | Préparation des solutions | 51 |
| 5.5 | Protocole expérimental pour modifier la surface de la silice par greffage d'un organosilane..... | 52 |
| 5.6 | Protocole expérimental de l'application de la silice modifiée pour l'adsorption d'acides gras et résineux..... | 54 |
| 5.7 | Les appareils utilisés | 57 |
| 5.7.1 | Teneur en carbone organique total (COT)..... | 57 |
| 5.7.1.1 | Théorie | 57 |
| 5.7.1.2 | Procédure..... | 58 |
| 5.7.2 | Potentiel zêta..... | 60 |
| 5.7.2.1 | Théorie | 60 |
| 5.7.2.2 | Procédure..... | 62 |
| 5.7.3 | Tensiomètre Kruss | 63 |
| 5.7.4 | Spectroscopie infrarouge IR | 65 |
| 5.7.4.1 | Procédure..... | 66 |
| Chapitre 6 - Résultats | | 67 |
| 6.1 | Greffage et adsorption à partir du greffon 3-aminopropyltriéthoxysilane | 67 |
| 6.1.1 | Modification du caractère acido-basique de la surface de la silice..... | 68 |

| | | |
|-------------------------------|--|-----|
| 6.1.2 | Méthode de séparation de la silice du greffon | 70 |
| 6.1.3 | Détermination d'un temps de greffage fixe | 77 |
| 6.1.4 | Modification de la surface de silice | 79 |
| 6.1.4.1 | Protocole expérimental..... | 79 |
| 6.1.4.2 | Détermination du taux de greffage par analyse de COT..... | 81 |
| 6.1.4.3 | Détermination des spectres IR..... | 91 |
| 6.1.5 | Adsorption des contaminants modèles sur la silice modifiée | 94 |
| 6.1.5.1 | Adsorption de l'acide abiétique..... | 95 |
| 6.1.5.2 | Adsorption de l'acide oléique | 96 |
| 6.2 | Greffage et adsorption à partir du greffon phényltriméthoxysilane | 98 |
| 6.2.1 | Méthode de séparation de la silice du greffon | 98 |
| 6.2.2 | Détermination d'un temps de greffage fixe | 99 |
| 6.2.3 | Modification de la surface de silice | 100 |
| 6.2.3.1 | Protocole expérimental..... | 100 |
| 6.2.3.2 | Détermination du taux de greffage par COT..... | 102 |
| 6.2.3.3 | Détermination des spectres IR..... | 107 |
| 6.2.4 | Adsorption des contaminants modèles sur la silice modifiée par phényltriméthoxysilane..... | 109 |
| 6.2.4.1 | Adsorption de l'acide abiétique..... | 109 |
| 6.2.4.2 | Adsorption de l'acide oléique | 110 |
| 6.3 | Comparaison entre les deux greffons..... | 111 |
| 6.3.1 | Comparaisons des taux de greffage à la surface de la silice | 111 |
| 6.3.2 | Comparaison de la capacité d'adsorption entre les deux greffons | 112 |
| 6.3.3 | Comparaison du caractère hydrophobe..... | 112 |
| Chapitre 7 - Conclusions..... | | 116 |
| Bibliographie..... | | 118 |
| Annexe A | | 126 |

Liste des Figures

| | | |
|-------------|---|----|
| Figure 1.1 | Formation de liaisons hydrogène. | 1 |
| Figure 2.1 | Structures des acides résiniques. | 13 |
| Figure 2.2 | Structure des acides gras. | 13 |
| Figure 2.3 | Structure d'un triglycéride..... | 14 |
| Figure 2.4 | Structure de la lignine. | 15 |
| Figure 2.5 | Concentration des hydrates de carbone dans des suspensions de PTM avant et après blanchiment au peroxyde. | 16 |
| Figure 2.6 | Schéma présentant la structure d'un acide polygalacturonique. | 16 |
| Figure 2.7 | Classification des substances problématiques dans la fabrication du papier. | 18 |
| Figure 2.8 | Dépôt de poix sur un rouleau de machine à papier. | 19 |
| Figure 2.9 | Mécanisme de floculation par mosaïque «patch»..... | 22 |
| Figure 2.10 | Mécanisme de floculation par pontage..... | 23 |
| Figure 2.11 | Valeurs de demande cationique pour les MDC de pâte non blanchie (UNBL), blanchie (BL) et blanchie avec traitement à la pectinase (BL+Pectinase). | 25 |
| Figure 3.1 | Enchaînement de tétraèdres SiO_4 | 26 |
| Figure 3.2 | Solubilité de la silice amorphe à différents pH. | 32 |
| Figure 3.3 | Création de liaisons siloxanes par condensation. | 33 |
| Figure 3.4 | Réaction d'hydrolyse du tétrachlorure de silicium..... | 34 |
| Figure 3.5 | Trois différents types de silanols présents à la surface de la silice. | 37 |
| Figure 4.1 | Schéma des réactions d'hydrolyses et de condensations d'une molécule d'organosilane sur une surface inorganique. | 41 |
| Figure 4.2 | Effet de la température sur l'efficacité du greffage..... | 44 |
| Figure 5.1 | Illustration d'un CCD..... | 48 |
| Figure 5.2 | Structure moléculaire du 3-aminopropyltriéthoxysilane. | 50 |
| Figure 5.3 | Structure moléculaire du phényltriméthoxysilane..... | 51 |
| Figure 5.4 | Montage expérimental utilisé pour le greffage des silices. | 52 |
| Figure 5.5 | Schéma des différentes étapes à accomplir dans notre étude. | 57 |
| Figure 5.6 | L'appareil COT. | 60 |
| Figure 5.7 | Double couche électrique. | 61 |

| | | |
|-------------|---|-----|
| Figure 5.8 | Cellule pour la mesure du potentiel zêta. | 63 |
| Figure 5.9 | Schéma d'une mesure d'absorption. | 64 |
| Figure 6.1 | Effet du greffage sur la variation du potentiel zêta d'une silice en fonction du pH. | 69 |
| Figure 6.2 | Détermination du temps de greffage par le potentiel zêta. | 77 |
| Figure 6.3 | Détermination du temps de greffage par le COT. | 79 |
| Figure 6.4 | Charte de Pareto pour les essais de greffage du 3-aminopropyltriéthoxysilane (1ère série). | 83 |
| Figure 6.5 | Influence de la température et du pH sur la quantité de carbone greffé. | 84 |
| Figure 6.6 | Influence de la température et du ratio sur la quantité de carbone greffé. | 85 |
| Figure 6.7 | Influence du pH et du ratio sur la quantité de carbone greffé. | 85 |
| Figure 6.8 | Charte de Pareto pour les essais de greffage du 3-aminopropyltriéthoxysilane (2ième série). | 89 |
| Figure 6.9 | Influence de la température et du pH sur la quantité de carbone greffé. | 89 |
| Figure 6.10 | Influence de la température et du ratio sur la quantité de carbone greffé. | 90 |
| Figure 6.11 | Influence du pH et du ratio sur la quantité de carbone greffé. | 90 |
| Figure 6.12 | Spectre IR de la silice non traitée. | 92 |
| Figure 6.13 | Spectre IR de la silice traitée avec le 3-aminopropyltriéthoxysilane. | 92 |
| Figure 6.14 | Adsorption de l'acide abiétique à différentes concentrations en NaCl sur des silices colloïdales modifiées avec le greffon 3-aminopropyltriéthoxysilane. | 95 |
| Figure 6.15 | Adsorption de l'acide oléique à différentes concentrations en NaCl sur des silices colloïdales modifiées avec le greffon 3-aminopropyltriéthoxysilane. | 97 |
| Figure 6.16 | Détermination du temps de greffage par le COT pour le greffon phényltriméthoxysilane. | 100 |
| Figure 6.17 | Charte de Pareto pour les essais de greffage du phényltriméthoxysilane. | 104 |
| Figure 6.18 | Influence de la température et du pH sur la quantité de carbone greffé. | 105 |
| Figure 6.19 | Influence de la température et du ratio sur la quantité de carbone greffé. | 106 |

| | | |
|-------------|---|-----|
| Figure 6.20 | Influence du pH et du ratio sur la quantité de carbone greffé. | 106 |
| Figure 6.21 | Spectre IR de la silice traitée avec le phényltriméthoxysilane. | 108 |
| Figure 6.22 | Adsorption de l'acide abiétique à différentes concentrations en NaCl sur des silices colloïdales modifiées avec le greffon phényltriméthoxysilane. | 109 |
| Figure 6.23 | Adsorption de l'acide oléique à différentes concentrations en NaCl sur des silices colloïdale modifiées avec le greffon phényltriméthoxysilane. | 111 |
| Figure 6.24 | Sorption silice non-traitée + hexane..... | 113 |
| Figure 6.25 | Sorption silice traitée + eau..... | 114 |

Liste des Tableaux

| | | |
|--------------|---|-----|
| Tableau 2.1 | Substances interférentes typiques dans la fabrication du papier. | 10 |
| Tableau 2.2 | Effluents de la production de la pâte. | 20 |
| Tableau 3.1 | Valeurs thermodynamiques pour la silice amorphe. | 29 |
| Tableau 5.1 | Exemple d'un design expérimental. | 49 |
| Tableau 5.2 | Code du logiciel JMP. | 49 |
| Tableau 6.1 | Conditions de greffage pour les échantillons servant à la détermination de la méthode. | 71 |
| Tableau 6.2 | Détermination expérimentale du nombre de mg de greffon dans un volume précis de greffon. | 72 |
| Tableau 6.3 | Détermination du nombre de mg de greffon dans la partie surnageante du premier essai à la centrifuge. | 73 |
| Tableau 6.4 | Détermination du nombre de mg de greffon sur la silice. | 73 |
| Tableau 6.5 | Bilan de matière entourant le premier essai à la centrifugeuse. | 74 |
| Tableau 6.6 | Détermination du nombre de mg de greffon dans le filtrat du premier essai par filtration. | 75 |
| Tableau 6.7 | Détermination du nombre de mg de greffon sur la silice (méthode filtration). | 75 |
| Tableau 6.8 | Bilan de matière entourant le premier essai par filtration. | 76 |
| Tableau 6.9 | Protocole expérimental fourni par logiciel JMP. | 80 |
| Tableau 6.10 | Taux de greffage du 3-aminopropyltriéthoxysilane. | 82 |
| Tableau 6.11 | Deuxième protocole expérimental fourni par logiciel JMP. | 86 |
| Tableau 6.12 | Taux de greffage du 3-aminopropyltriéthoxysilane (2 ^e série). | 87 |
| Tableau 6.13 | Bandes d'absorption infrarouge de la silice non traitée. | 93 |
| Tableau 6.14 | Bandes d'absorption infrarouge de la silice traitée avec le greffon de 3-aminopropyltriéthoxysilane. | 93 |
| Tableau 6.15 | Détermination expérimentale du nombre de mg de greffon dans un volume précis de greffon (phényltriméthoxysilane). | 98 |
| Tableau 6.16 | Protocole expérimental fourni par logiciel JMP. | 101 |
| Tableau 6.17 | Taux de greffage du phényltriméthoxysilane. | 103 |
| Tableau 6.18 | Identification de la silice traitée avec le phényltriméthoxysilane par spectroscopie infrarouge. | 108 |

| | | |
|-------------|---|-----|
| Tableau A1 | Détermination du nombre de mg de greffon dans la partie surnageant du deuxième essai à la centrifuge. | 126 |
| Tableau A2 | Détermination du nombre de mg de greffon sur la silice. | 126 |
| Tableau A3 | Bilan de matière entourant le deuxième essai à la centrifugeuse. | 127 |
| Tableau A4 | Détermination du nombre de mg de greffon dans la partie surnageant du troisième essai à la centrifuge. | 127 |
| Tableau A5 | Détermination du nombre de mg de greffon sur la silice. | 128 |
| Tableau A6 | Bilan de matière entourant le troisième essai à la centrifugeuse. | 128 |
| Tableau A7 | Détermination du nombre de mg de greffon dans le filtrat du deuxième essai par filtration. | 129 |
| Tableau A8 | Détermination du nombre de mg de greffon sur la silice (méthode filtration). | 129 |
| Tableau A9 | Bilan de matière entourant le deuxième essai par filtration. | 130 |
| Tableau A10 | Détermination du nombre de mg de greffon dans le filtrat du troisième essai par filtration. | 130 |
| Tableau A11 | Détermination du nombre de mg de greffon sur la silice (méthode filtration). | 131 |
| Tableau A12 | Bilan de matière entourant le troisième essai par filtration. | 131 |

Liste des Équations

| | |
|--|------------------------|
| $SiO_2 + 2H_2O \longrightarrow Si(OH)_4$ | Équation 3.1 27 |
| $(SiO_2)_x + 2 H_2O \rightleftharpoons (SiO_2)_{x-1} + Si(OH)_4$ | Équation 3.2 27 |
| $Si_{(c)} + O_{2(g)} \longrightarrow SiO_{2(s)}$ | Équation 3.3 28 |
| $SiO_{2(s)} + m H_2O_{(l)} \rightleftharpoons Si(OH)_{4(aq)}$ | Équation 3.4 28 |
| $n_t = \frac{\pi}{6} p^3$ | Équation 3.5 29 |
| $w = \frac{60n_t}{6 \times 10^{23}} = 2,2 \frac{\pi}{6} d^3 \times 10^{-21}$ | Équation 3.6 29 |
| $n_t = 11,5d^3 = 0,524p^3$ | Équation 3.7 30 |
| $p = 2,80d = 1,24n_t^{1/3}$ | Équation 3.8 30 |
| $n_s = \frac{\pi}{6} \left[p^3 - (p-2)^3 \right]$ | Équation 3.9 30 |
| $x = 2,14d^{-1} - 1,53d^{-2} + 0,36d^{-3}$ | Équation 3.10 30 |
| $\%H_2O = 32d^{-1} - 23d^{-2} + 5,45d^{-3}$ | Équation 3.11 30 |
| $Si_nO_a(OH)_b$ | Équation 3.12 30 |
| $2a + b = 4n$ | Équation 3.13 30 |
| $n = 11,5d^3$ | Équation 3.14 30 |
| $a = 23d^3 - 12,3d^2 + 8,8d - 2,09$ | Équation 3.15 30 |
| $b = 24,6d^2 - 17,6d + 4,18$ | Équation 3.16 30 |
| $SiOH \rightarrow SiO^- + H^+$ | Équation 3.17 36 |
| $Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2$ | Équation 5.1 48 |

$$g \text{ composé} = \frac{m_w \times \%C}{N \times 12,01}$$

Équation 5.2 59

$$w^2 = c \frac{\rho^2 \gamma_L \cos \theta}{\eta} t$$

Équation 5.3 64

mg de greffon = Volume de greffon \times densité greffon

Équation 6.1 71

$$y = 5,94E-06x - 4,25E-05$$

Équation 6.2 114

$$y = 8,90E-06x - 8,24E-05$$

Équation 6.3 114

Liste des Abréviations

| | |
|--------|-------------------------------------|
| CCD | Central composite design |
| CMC | Carboxyméthylcellulose |
| COT | Carbone organique total |
| DADMAC | chlorure de diallyldiméthylammonium |
| DBO | Demande biologique en oxygène |
| DC | Demande cationique |
| DCO | Demande chimique en oxygène |
| MDC | Substances dissoutes et colloïdales |
| IR | Infrarouge |
| PAE | Épihalohydrine |
| PAMAM | Amine polyamine |
| PEI | Imine polyéthylène |
| PTM | Pâte thermomécanique |
| PVOH | Alcool de polyvinyle |
| PZC | Point de charge nulle |

Chapitre 1 - Introduction

1.1 Principaux constituants d'une suspension fibreuse

Les arbres, source de bois, constituent la matière première pour la fabrication du papier. Le bois des arbres est réduit en fibres à partir de procédés chimiques ou mécaniques. C'est l'enchevêtrement de ces fibres, lors de l'élimination de l'eau, qui permet l'obtention d'un matelas fibreux. Les fibres et l'eau sont donc les deux constituants majeurs lors de la fabrication du papier.

1.1.1 La fibre

La fibre peut être représentée par une cellule généralement allongée ou tubulaire, mince et très petite obtenue à partir de plantes ou de végétaux (1). La fibre de bois est très riche en cellulose, ce qui la rend très adéquate pour fabriquer le papier. La consolidation de la feuille de papier est atteinte par la formation de liaisons fortes entre les fibres et l'eau. Des liaisons hydrogènes sont possibles entre les fibres elles-mêmes et avec l'eau comme le montre la figure 1.1 (2).

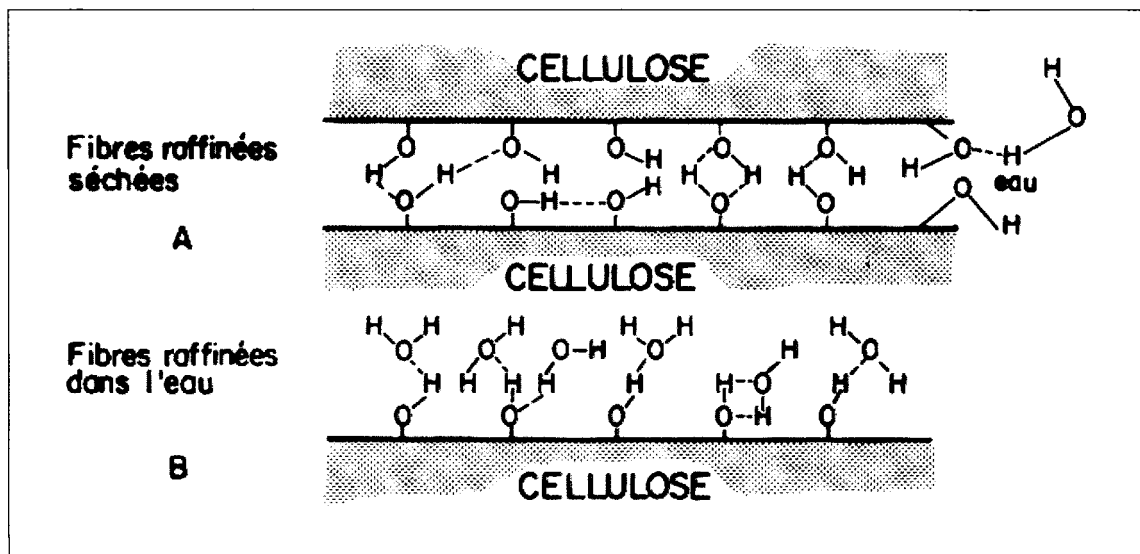


Figure 1.1 Formation de liaisons hydrogène.

Enfin, le bois est composé principalement de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine.

La cellulose est un polymère naturel à longues chaînes linéaires. Elle est formée par la répétition d'un même motif chimique (dit cellobiose), comprenant exclusivement du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène. Elle représente 40 à 45 % des bois de résineux, 35 à 40 % des feuillus (3).

Les hémicelluloses sont des hydrates de carbone, tout comme la cellulose, mais elles sont de poids moléculaire beaucoup plus faibles. De plus, les hémicelluloses ont souvent des chaînes ramifiées dans leur structure. Les hémicelluloses sont probablement unies partiellement à la cellulose et partiellement à la lignine. Leur dissolution est possible dans de nombreux réactifs. Elles représentent 20 à 25 % des bois résineux, 30 à 35 % des feuillus (3).

La lignine est un polymère avec une structure très complexe et qui n'a pas encore cédé tous ses secrets (4). Sa structure est formée de motifs phénylpropanes et contient des groupements organiques qui la rendent très réactive. Sa principale caractéristique papetière est son aptitude à se laisser dissoudre à chaud dans des solutions alcalines ou à réagir avec l'anhydride sulfureux en donnant naissance à des dérivés lignosulfoniques solubles (3).

Dans le procédé de mise en pâte, la lignine résiduelle vient réduire la force entre les fibres et réduit aussi le gonflement des fibres dans l'eau. Ceci provoque plus de bouffant et un drainage rapide (5). De plus, la lignine apporte un jaunissement de la pâte. La lignine représente 20 % des bois de résineux, 15 à 20 % des feuillus (3).

La présence d'une certaine quantité de matières extractibles est aussi observée dans le bois. Ces substances ne sont pas totalement éliminées lors de la mise en pâte, causant ainsi beaucoup de problèmes lors de la fabrication du papier notamment les problèmes de poix « pitch » sur les toiles de la machine à papier (5).

1.1.2 L'eau

L'eau joue un rôle primordial dans la fabrication du papier. Elle permet notamment de mettre les fibres en suspension. Son faible coût fait d'elle une candidate idéale pour les usines de pâtes et papiers. De plus, sa non-toxicité et sa manipulation facile ne nécessite pas l'ajout de dispositifs supplémentaires pour l'industrie.

Finalement, l'affinité entre les fibres et l'eau est très bonne, ce qui permet l'obtention d'un produit de grande qualité. Ce fluide est utilisé dans le domaine papetier pour (5) :

- Faciliter la fibrillation des fibres
- Le transport de la suspension
- La dispersion et le gonflement des fibres
- La formation de la feuille
- La dissolution des adjuvants

1.1.2.1 L'eau blanche

L'eau blanche peut se définir comme une eau usée. Il s'agit de l'eau récupérée du processus de mise en pâte et de fabrication du papier. La majeure partie de cette eau est celle qui s'est égouttée de la toile de formation de la machine à papier. Ces eaux contiennent des fibres, des fines et des matières en suspension. La composition d'une eau blanche est très complexe et diffère d'une usine à une autre, en grande partie à cause du procédé de fabrication et des produits chimiques ajoutés.

La tendance actuelle des usines de pâtes et papiers est de fermer leur circuit d'eau pour des raisons environnementales et économiques. Alors, une recirculation de l'eau à l'interne doit être accomplie. À long terme, une accumulation de matières dissoutes et colloïdales se produit.

La conséquence majeure de ce phénomène d'accumulation est une moins bonne fabrication du papier. La formation de dépôts sur les équipements de la machine est fréquente, ce qui peut engendrer des arrêts de la machine (perte de production) et une perte de qualité du produit.

1.2 Les pâtes

La composition chimique du bois dicte en grande partie les moyens à utiliser pour faire de ce bois, un papier.

Dans le bois, les fibres cellulosiques sont retenues solidement ensemble à l'aide de la lignine et des hémicelluloses. Les fibres doivent d'abord être désassemblées avant de pouvoir être mélangées à d'autres fibres et, souvent, à d'autres matériaux et être rassemblées ensuite pour former une feuille de papier ayant les caractéristiques requises pour son usage (4).

La séparation des fibres se fait lors du procédé de mise en pâte. Ce procédé peut être soit mécanique ou chimique.

1.2.1 Pâte mécanique

Le procédé de mise en pâte mécanique consiste à la réduction du bois en fibres à l'aide d'énergie mécanique et de chaleur (6). Ce procédé n'affecte pratiquement pas la chimie de la fibre. Les principaux constituants de la fibre restent pratiquement tous présents lors de ce processus. Ce type de pâte permet donc d'obtenir des rendements de l'ordre de 95%.

Le procédé de mise en pâte mécanique, qui conserve alors en grande partie la lignine, doit être exécuté à haute température afin de ramollir suffisamment cette dernière et éviter des coupures trop sévères aux fibres. De plus, la lignine crée un jaunissement dans le papier et affecte par le fait même la blancheur de celui-ci.

Les deux procédés de fabrication les plus communs des pâtes mécaniques sont les pâtes de raffineurs et les pâtes de meules. Un processus de mise en pâte mécanique idéal devrait permettre (7) :

- Une séparation des fibres du bois
- Une conservation de la longueur des fibres
- Une délamination des fibres (fibrillation interne)
- Une séparation abondante de fines provenant de la lamelle mitoyenne et des couches primaire et secondaire des fibres
- Une fibrillation de la couche secondaire de la fibre (fibrillation externe)

Enfin, les pâtes de type mécanique sont celles qui contribuent le plus à augmenter la quantité de substances colloïdales puisque, lors du raffinage, beaucoup de substances indésirables sont libérées dans le procédé. La quantité de ces matières dépend de plusieurs facteurs comme la qualité du bois, la température lors du raffinage, les forces de cisaillement, la consistance et le degré de recirculation de l'eau (5).

1.2.2 Pâte chimique

L'objectif lors de la fabrication de la pâte chimique est de séparer la fibre du bois sans l'endommager. Cette étape est possible par l'ajout de produits chimiques et de la chaleur, qui vont dissoudre la lignine, permettant la séparation des fibres. La chaleur permet à la réaction de se faire plus rapidement.

Les deux méthodes principales de fabrication de la pâte chimique sont le procédé alcalin (procédé Kraft) et le procédé au sulfite.

Dans les procédés chimiques, une partie du bois est dissoute. Par conséquent, le rendement en pâte n'est que de 45 à 55 % du bois utilisé, de sorte que le coût de revient de la pâte chimique est nettement plus élevé que celui de la pâte mécanique (4).

Un des grands avantages de la pâte chimique est la conservation de longues fibres qui permettent des propriétés de résistance très intéressantes.

1.3 Problématique

Présentement, l'environnement occupe une grande place dans la société. Ainsi, les usines tentent de diminuer leur consommation de l'eau fraîche. Pour ce faire, les usines se doivent de fermer leurs circuits d'eau et de procéder à la recirculation de l'eau blanche des machines à papier. L'eau blanche se trouve à être celle recueillie lors de la fabrication du papier, d'où sa contamination par plusieurs constituants. Parmi ceux-ci figurent des fibres et des fines, de même que plusieurs additifs chimiques ajoutés lors de la mise en pâte. Mais les substances pouvant le plus nous nuire sont les matières dissoutes et colloïdales (MDC) qui peuvent provenir de la mise en pâte et du blanchiment. Ces MDC s'accumulent très rapidement avec une utilisation réduite de l'eau fraîche, donc avec un degré de fermeture plus grand du système d'eau de l'usine. Ces substances indésirables peuvent potentiellement causer de grands ennuis lors de la fabrication du papier.

Il est possible que ces substances dissoutes et colloïdales forment des agrégats collants qui peuvent en tout temps se déposer sur des pièces d'équipement de la machine, causant ainsi un grand tort à la qualité du papier et à la productivité de la machine à papier. Ces contaminants peuvent même interférer dans les liaisons entre les fibres et les fines ce qui nuit à la résistance du papier.

Les matières dissoutes sont surtout constituées d'hydrates de carbone et de fragments de lignine de bas poids moléculaire, alors que les matières colloïdales sont surtout des extractibles lipophiles (acides gras, acides résineux, etc.).

1.4 Objectif de l'étude

L'objectif visé est donc de procéder à l'élimination de ces matières dissoutes et colloïdales. Nous tenterons de fixer ces contaminants sur des silices colloïdales modifiées par la technique de greffage.

Une grande partie des matières dissoutes et colloïdales sont anioniques et de nombreuses études ont été effectuées afin d'éliminer ces dernières. La méthode utilisée est surtout par adsorption d'un polyélectrolyte cationique sur un support solide (ex : la silice). Ensuite, ces supports sont mis en contact avec les substances indésirables anioniques. Une attraction entre les deux substances, par interactions électrostatiques, est possible et un certain contrôle peut ainsi être exercé sur ces substances anioniques. Cependant, une certaine partie des substances dissoutes et colloïdales est non chargée et hydrophobe et est tout aussi néfaste lors de la fabrication du papier. C'est sur ces contaminants non chargés et hydrophobes que portera notre étude.

Le support de la silice est utilisé dans notre étude parce que la silice colloïdale (taille du nanomètre) permet une surface spécifique élevée et donc une très grande capacité d'adsorption. De plus, sa surface présente des groupements silanols permettant une modification. Cette modification s'effectue par le greffage d'un organosilane. Les chaînes carbonées de l'organosilane, présentes à la surface de la silice, permettront l'adsorption de ces substances nuisibles hydrophobes et non chargées.

La modification par greffage s'effectuera pour diverses conditions de pH, de température et de ratio silane/silice. L'ensemble des conditions permettant un taux de greffage optimal sera considéré pour effectuer les tests d'adsorption.

Les tests d'adsorption s'effectueront sur des substances modèles de contaminants afin d'évaluer le pouvoir d'élimination des silices modifiées. Un acide gras et un acide résineux ont été retenus comme modèles des MDC. L'acide oléique (acide gras) et l'acide abiétique (acide résineux), deux composés majeurs présents dans le bois, sont donc les deux substances utilisées dans notre travail.

Chapitre 2 - Les matières dissoutes et colloïdales de l'eau blanche

2.1 Généralités

Au Canada, la plupart du papier produit est fabriqué à partir de la pâte mécanique et de la pâte chimique. La pâte mécanique est encore très populaire de nos jours, surtout pour la fabrication de papier journal. Une suspension de pâte mécanique est composée de fibres, de fines et de substances colloïdales et dissoutes. Ces dernières peuvent être libérées du bois lors des opérations de mise en pâte et de blanchiment ou introduites dans le système d'eau de l'usine avec l'eau fraîche ou les produits chimiques (8). Une autre partie importante des matières dissoutes et colloïdales provient de la pâte recyclée. Ces vieux papiers ont déjà subi un traitement physique et chimique lors de leur fabrication et devront en subir un de nouveau afin d'obtenir une pâte acceptable qui pourra servir à la fabrication d'un nouveau papier. Il est donc évident qu'une plus grande quantité de contaminants sera présente dans ce type de papier.

Les matières dissoutes et colloïdales peuvent affecter grandement l'opération de la machine à papier et la qualité du papier. Les MDC, qui ont un impact négatif sur les opérations de fabrication du papier, sont généralement appelées « substances nuisibles » (8,9). Il faut faire attention car un autre terme est souvent utilisé dans la littérature, celui de « déchets anioniques (anionic trash) ». Les déchets anioniques sont en quelque sorte une classe de substances nuisibles. Ils ne concernent que les substances anioniques (10). Même si une grande proportion des substances colloïdales et dissoutes est anionique, une certaine partie est non chargée.

À l'heure actuelle, pour des questions environnementales, les industries papetières tentent de réduire leur consommation d'eau fraîche (9). Celles-ci doivent donc procéder à la recirculation des eaux de procédés. Cette eau contaminée a pour nom l'eau blanche. On sait que la production du papier dépend grandement de cette ressource naturelle qu'est l'eau. Pour nous donner une idée, chaque tonne de pâte et papier produit

consomme entre 20 et 100 tonnes d'eau avec un taux d'effluent variant entre 30 et 200 m³/t de produit (11). Alors, si on recycle l'eau du procédé de mise en pâte afin de la réutiliser, on apporte un certain degré de fermeture à notre circuit d'eau.

Une limite de décharge rigoureuse des effluents, des coûts bas en traitement d'effluent, la perte des fibres, l'économie d'énergie et un bas coût en produit chimique sont tous des facteurs qui ont mené l'industrie à fermer leur circuit d'eau blanche. Idéalement, les usines veulent adopter une fermeture des circuits d'eau blanche qui ne produirait pas le déchargement d'effluent et ne demanderait pas l'utilisation d'eau fraîche. Pour que ceci ait lieu, l'eau blanche et l'effluent devraient être recyclés et retournés dans le circuit d'eau. Mais à présent, une fermeture totale des circuits d'eau blanche d'une usine n'est pratiquement pas envisageable. Les technologies courantes de traitements des eaux sont très chères et encore peu efficaces. Conséquemment, la fermeture poussée des circuits d'eau blanche des usines n'est pas encore réalisée (11).

Les substances interférentes ne sont pas nouvelles dans la fabrication du papier, mais leur impact a augmenté en raison des changements dans la nature de quelques matières premières (par exemple, plus de blanchiment au peroxyde des pâtes mécaniques) et de l'augmentation des efforts pour la fermeture du système d'eau (12).

Les substances interférentes ne sont pas délibérément ajoutées au bout humide mais proviennent principalement de (12) :

- De l'eau fraîche
- De la pâte vierge qui fournit des substances de bois originales ou modifiées
- Des papiers récupérés qui ont été modifiés par des substances ou par des produits chimiques de blanchiment ou de désencrage

Les substances typiques de ces différentes sources sont présentées au tableau 2.1 (12).

Tableau 2.1 Substances interférentes typiques dans la fabrication du papier.

| Nature | Source |
|-----------------------------|--|
| Acides uroniques | Pâte vierge, hémicelluloses et pectines |
| Lignosulfonates | Générés dans la mise en pâte au sulfite |
| Acides gras | Extractibles des pâtes et collecteur de désencrage |
| Silicates | Désencrage et blanchiment au peroxyde |
| Polyacrylates | Dispersant de pigments |
| Amidons oxides | Additifs |
| Acides gras volatils | Généré microbiologiquement dans la fabrication du papier |
| Sulfates | Eau fraîche |
| Acides humides et fulviques | Eau fraîche |
| Ions calcium | Eau fraîche et pigment carbonate |

Enfin, l'objectif d'une plus grande fermeture des systèmes d'eau blanche dans la fabrication du papier inclut la minimisation de l'utilisation de l'eau fraîche, de la charge de l'effluent, de la perte d'énergie, et de la perte de fibres et fines.

2.2 Principaux composants présents dans une eau blanche industrielle

La quantité et la composition des substances dissoutes et colloïdales dans l'eau blanche dépendent de plusieurs facteurs du procédé, tels la qualité du bois fourni, les conditions

d'opérations des procédés de mise en pâte, le lavage possible de la pâte et le degré de fermeture du système d'eau appliqué à l'usine (13, 14).

2.2.1 Composés représentatifs des matières dissoutes et colloïdales

Comme mentionné précédemment, la pâte mécanique est celle où la présence de matières dissoutes et colloïdales est la plus grande. De plus, le blanchiment alcalin au peroxyde d'hydrogène fréquemment utilisé pour ce type de pâte n'aide pas à la réduction des substances nuisibles. Bien au contraire, il en génère des quantités importantes. Des études ont montré que les «déchets anioniques» proviennent principalement de la pâte mécanique durant le blanchiment alcalin au peroxyde et que la majeure partie de ces substances sont des acides polygalacturoniques (8).

Des études récentes ont montré que les changements qualitatifs et quantitatifs dans les MDC organiques causés par le blanchiment alcalin au peroxyde des pâtes thermomécaniques (PTM) sont principalement dus aux conditions alcalines du blanchiment au peroxyde. Ces conditions sont responsables de la déacétylation et du dépôt du galacto-glucomannane précédemment dissous sur les fibres de la pâte thermomécanique. Les conditions alcalines résultent aussi en une libération d'acide galacturonique riche en hémicellulose (acides polygalacturoniques) de la PTM. Il est suggéré que de tels hémicelluloses anioniques pourraient affecter significativement la consommation de produits chimiques cationiques (8).

Il a été démontré que la charge de fibres PTM augmente avec le blanchiment au peroxyde dépendamment du dosage du peroxyde. Ceci est attribué à l'introduction de nouveaux groupements d'acides carboxyliques dans la pâte par le peroxyde alcalin (8).

Le blanchiment au peroxyde peut causer des problèmes dus aux produits chimiques de blanchiment qui peuvent interagir avec les agents de rétention, ou dus au changement dans le caractère des MDC dans le blanchiment au peroxyde (9).

Il a été démontré que le silicate de sodium peut nuire à l'efficacité des agents de rétention cationiques et que le silicate de sodium est une substance nuisible provenant du blanchiment au peroxyde et du procédé de désencrage (8, 9).

De plus, l'eau blanche dans les machines à papier journal et à différents endroits dans l'usine contient différentes quantités de fibres, fines et autres matériaux dissous et colloïdaux. Les composés colloïdaux et dissous consistent en des électrolytes inorganiques, des hémicelluloses, des extractibles lipophiliques, des lignanes et des dérivés de lignine et d'additifs (15).

L'augmentation de la température, le temps, le pH et la diminution de la force ionique devraient augmenter la dispersion des composés dérivant du bois de la PTM durant le procédé de fabrication du papier (15). De plus, le changement de la force ionique, l'ajustement du pH et l'ajout de substances cationiques influencent le degré de charges négatives des substances présentes dans le procédé (16).

Les additifs cationiques ajoutés lors de la fabrication du papier ont pour but l'obtention d'un papier d'une meilleure résistance et d'aider la rétention sur la machine à papier. Un des grands objectifs des programmes de rétention concerne le contrôle de la poix colloïdale et des stickies. La poix comprend normalement les extractibles lipophiliques, tels les stérols, les triglycérides, les résines et les acides gras. Le terme stickies réfère à la poix et aux contaminants des pâtes recyclées (15,17).

Les principaux constituants comprennent les substances suivantes :

1. Extractibles lipophiliques

Les extractibles lipophiliques sont des substances qui découlent des suspensions de pâtes mécaniques et constituent l'un des composés majeurs de la phase colloïdale. Ils sont la cause principale des problèmes de déposition de poix, occasionnent des trous dans le papier et créent de l'interférence avec les agents de rétention cationiques. De plus, ils peuvent affecter la blancheur et la force du papier. Ces substances comprennent notamment :

- Résines et acides gras

Les résines et les acides gras sont des composés très nuisibles et sont générés lors de la préparation du papier. Ils peuvent être anioniques ou non chargés. Les figures 2.1 et 2.2 représentent différents acides gras et résineux provenant du bois (18,19). Les acides gras et la résine peuvent abaisser la tension de surface de l'eau et ainsi créer une réduction dans les propriétés de forces humides. Ils sont identifiés comme les composés les plus importants dans la baisse de la qualité du produit et de la productivité. (11).

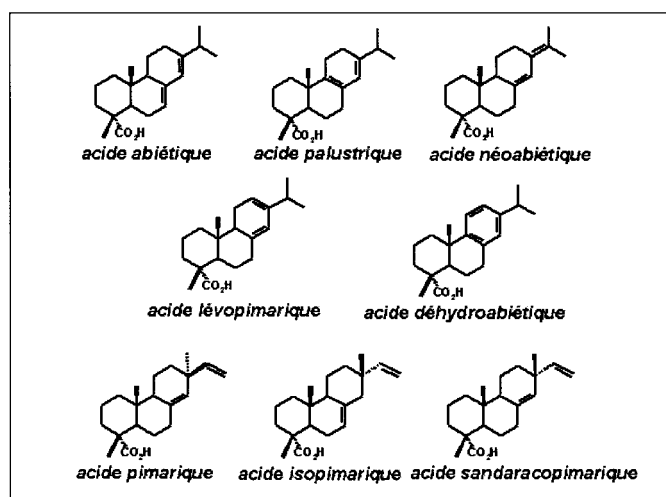


Figure 2.1 Structures des acides résiniques.

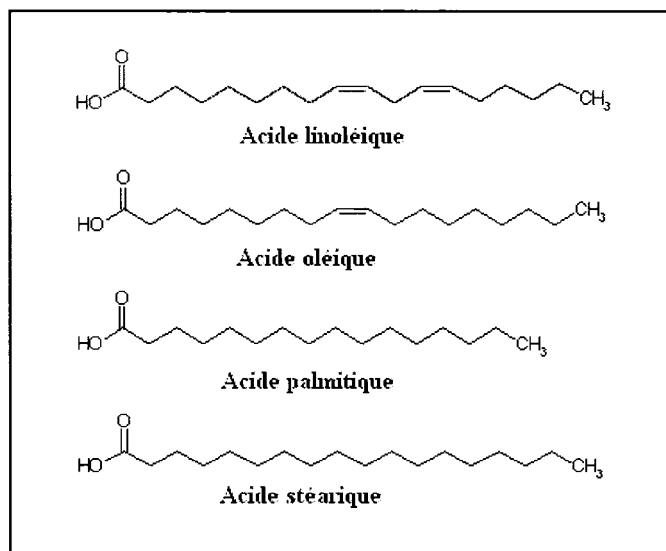


Figure 2.2 Structure des acides gras.

- Triglycérides

Les triglycérides sont formés de l'union d'un glycérol à trois molécules d'acides gras. La figure 2.3 présente la structure d'un triglycéride (20). Ce type de composés joue également un rôle néfaste lors de la fabrication du papier.

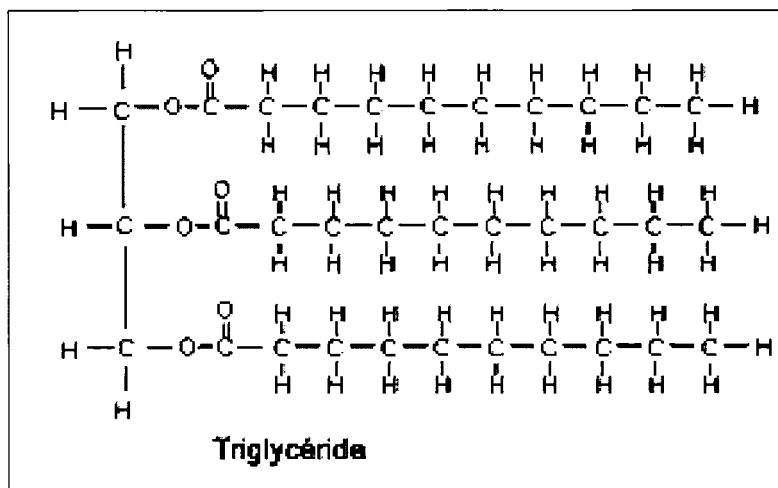


Figure 2.3 Structure d'un triglycéride.

2. Lignanes

Les lignanes sont des mélanges complexes de deux stéréoisomères de l'hydroxymatairesinol. Ces produits ne semblent pas trop d'intérêt dans la fabrication du papier car ils n'interagissent pas avec les produits chimiques cationiques ou les surfaces des fibres et des pigments (14). Mais, une attention doit être gardée parce qu'avec la fermeture des circuits d'eau blanche, elles s'accumulent et peuvent alors occasionner des problèmes.

3. Lignine

La lignine est dissoute lors du processus de mise en pâte mécanique et peut alors interagir avec les additifs chimiques cationiques. La lignine est accumulée dans les eaux de procédés et contribue probablement au noircissement de l'eau et à la diminution de la

blancheur du papier dans les usines à haute fermeture (14). Une représentation de la lignine est montrée à la figure 2.4 (21).

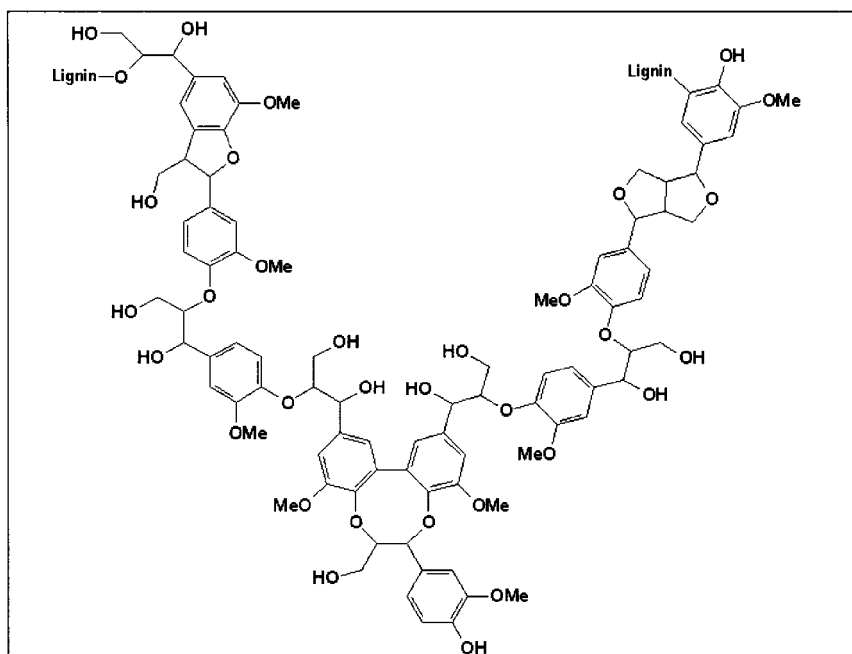


Figure 2.4 Structure de la lignine.

4. Hydrates de carbone

La plupart des hydrates de carbone sont sous la forme dissoute et se retrouvent donc dans l'eau blanche (13). L'arabinogalactane est hautement anionique et est un composé principal des substances appelées « déchets anioniques » dans les suspensions de pâtes mécaniques (14).

Des études ont montré que certaines hémicelluloses dissoutes, spécialement les glucomananes, et les acides pectiques interagissent dans la fabrication du papier, pas seulement avec les résines de bois dispersées, mais aussi avec les fibres et les surfaces des pigments. Ces interactions peuvent être influencées par les sels et les produits chimiques organiques de procédé (15).

La pectine, composée principalement d'acide galacturonique, est présente seulement en petite quantité dans les eaux de pâtes non blanchies, mais est un groupe important après le blanchiment alcalin au peroxyde (figure 2.5) (14). La figure 2.6 montre la structure d'un acide poly-galacturonique (22).

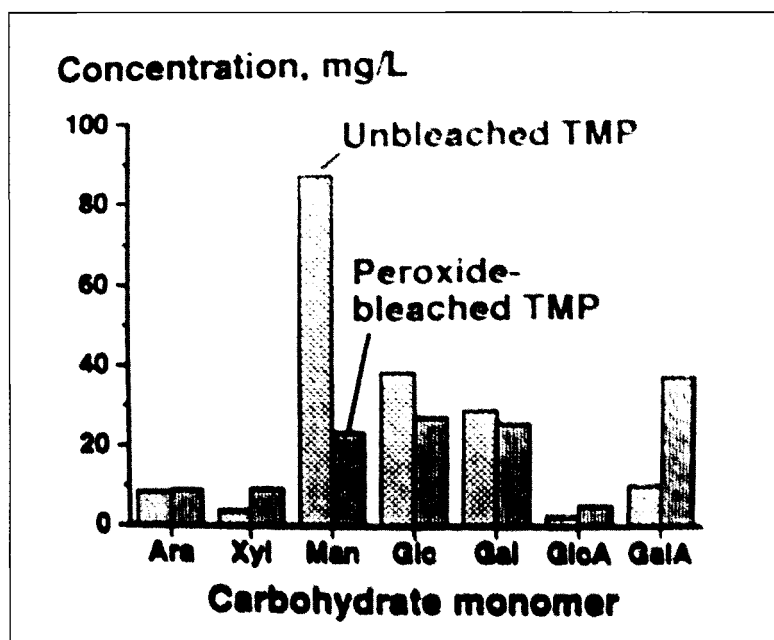


Figure 2.5 Concentration des hydrates de carbone dans des suspensions de PTM avant et après blanchiment au peroxyde.

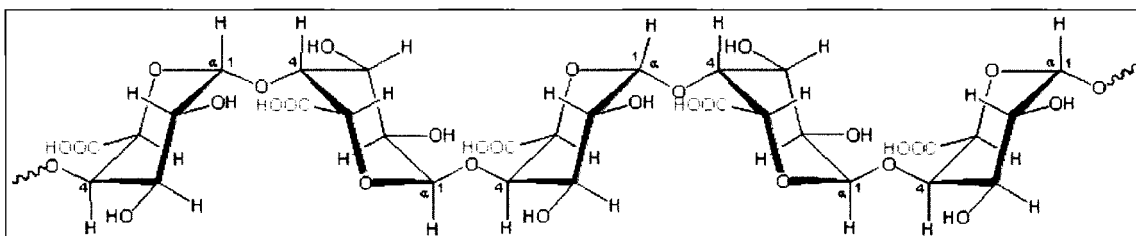


Figure 2.6 Schéma présentant la structure d'un acide polygalacturonique.

Les composés dérivés de la lignine et les composés des hémicelluloses peuvent réagir avec la pâte ou avec les polymères cationiques et réduire l'efficacité des agents de rétention dans le contrôle de la poix colloïdale, des fines et de la glaise. Ces espèces

anioniques contribuent à l'accroissement de la demande cationique ou du potentiel zêta du système, ce qui devrait réduire la rétention des composés anioniques et mener à l'accumulation de ces substances dans l'eau blanche du système (15).

5. Ions organiques et inorganiques

Ils interfèrent indirectement avec les additifs cationiques par compétition pour les sites d'adsorption sur les surfaces particulières (12). Les ions polyvalents, tel le calcium, ont des impacts négatifs plus grands que les ions monovalents (13).

2.3 Problèmes reliés aux matières dissoutes et colloïdales

Les matières dissoutes et colloïdales sont reconnues pour avoir un effet dévastateur sur les opérations de fabrication du papier. Elles sont reconnues pour entraîner des effets négatifs sur le fonctionnement de la machine à papier et sur la qualité du papier (23).

2.3.1 Effet sur la machine à papier et sur la qualité du papier

Aujourd'hui, les machines à papier sont rapides et génèrent un haut taux de cisaillement et de la turbulence sur la table de formation. Ces conditions peuvent augmenter la probabilité d'un cisaillement marqué qui entraîne une déposition ou des casses, mais devraient réduire la taille des floes et la rétention. Les machines à papier rapides requièrent un contrôle strict des variables de procédé, telles le pH, la température et la composition de l'eau blanche (15). Alors, une machine à haute vitesse permet une amélioration du drainage et de la rétention. Cependant, on doit garder à l'esprit que les substances dissoutes et colloïdales s'accumulent dans les eaux et ont un impact négatif sur l'opération de la machine à papier, la rétention, le drainage et l'efficacité des agents de rétention. De plus, la réduction de la consommation d'eau fraîche résulte en une accumulation involontaire de contaminants, lesquels peuvent créer des problèmes d'opération de la machine à papier et ainsi entraîner une qualité moindre du papier. La pâte mécanique et le blanchiment résultent en une élimination de 30 à 70 kg de composés de bois par tonne de pâte (11).

Il y a une large gamme de substances présentes dans la fabrication du papier pouvant causer des problèmes. Ces substances (figure 2.7) peuvent être vaguement définies comme des substances qui détériorent l'opération de fabrication du papier et/ou la qualité du produit (12).

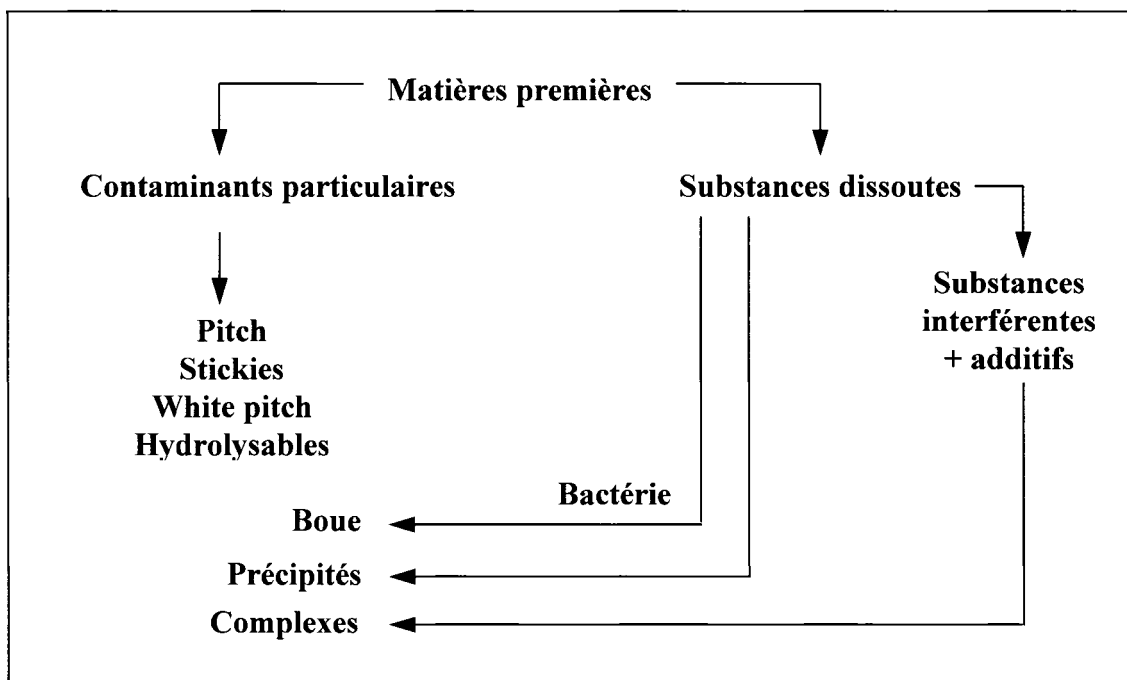


Figure 2.7 Classification des substances problématiques dans la fabrication du papier.

Les composés sont présents soit sous la forme dissoute ou colloïdale dans l'eau. L'eau contaminée est recyclée et l'accumulation des MDC a lieu et peut causer des problèmes tels que des réductions du taux de drainage, la corrosion et l'augmentation des dépôts. La qualité du papier peut être affectée négativement. Les propriétés de force du papier et la blancheur diminuent généralement lorsque le niveau de contaminant dans l'eau blanche augmente (11).

Il est important de noter que les extractibles lipophiles, souvent référés à la poix et à la résine, causent les problèmes les plus sérieux. Ces particules colloïdales vont interférer dans les liaisons fibre-fibre, ce qui entraînera une force de tension moins grande. La

force humide du papier est aussi affectée par ces contaminants en subissant une baisse de la tension de surface de l'eau, ce qui entraîne une réduction de l'efficacité d'opération de la machine à papier (11).

En général, une accumulation des matières dissoutes et colloïdales dans l'eau blanche amène des complications lors de la fabrication du papier. Les effets les plus marqués sur la machine à papier sont une augmentation des casses, un temps de drainage plus grand, une consommation accrue des agents de rétention cationiques, une déposition sur les rouleaux de presse, le colmatage des feutres et la présence de trous dans la feuille (8, 14, 15, 24).

La figure 2.8 montre un dépôt de poix sur un rouleau d'une machine à papier. Pour les effets sur la qualité du papier, ils se traduisent par une diminution considérable de la force du papier et une diminution au niveau de la blancheur du papier (8, 14, 15).

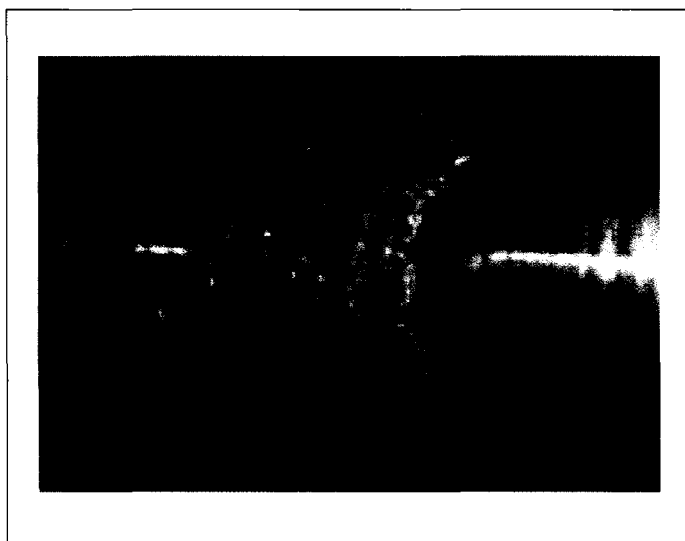


Figure 2.8 Dépôt de poix sur un rouleau de machine à papier.

2.4 Élimination des matières dissoutes et colloïdales

Étant donné leur impact très négatif lors de la fabrication du papier, l'élimination ou la réduction des substances dissoutes et colloïdales est souhaitée. On tente d'atténuer l'effet

de ces substances en tentant de neutraliser leur pouvoir dévastateur afin de s'en débarrasser. Ces MDC contribuent à l'augmentation des valeurs de la demande biologique en oxygène (DBO) et de la demande chimique en oxygène (DCO) dans les effluents. (25). La DBO est la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder les matières organiques (biodégradables) par voie biologique (oxydation des matières organiques biodégradables par des bactéries). Elle permet d'évaluer la fraction biodégradable de la charge polluante carbonée des eaux usées. La DCO est la consommation en oxygène par des oxydants chimiques forts pour oxyder les substances organiques et minérales de l'eau. Elle permet d'évaluer la charge polluante des eaux usées (26). Le tableau 2.2 présente le contenu de DBO et DCO pour différents types de pâtes (27).

Tableau 2.2 Effluents de la production de la pâte.

| | Quantité eau usée m ³ /t | DBO kg/t | DCO kg/t |
|-----------------------------|-------------------------------------|----------|----------|
| Pâte mécanique | 20 | 10-30 | |
| TMP | 50 | 15-28 | |
| Procédé au sulfate | 225 | 40-60 | 3xDBO |
| Procédé au sulfite | 450 | 250-500* | 3xDBO |
| Papier journal | 80 | 1-2 | |
| Papiers impression-écriture | 180 | | |

* Sans récupération des produits chimiques

2.4.1 Utilisation d'agents cationiques

Étant donné qu'une grande partie des substances dissoutes et colloïdales sont anioniques, l'utilisation d'agents cationiques est très répandue afin de procéder à la neutralisation de ces substances (28).

Des polymères cationiques hautement chargés sont très utilisés par l'industrie pour contrôler les déchets anioniques. Les types de polymères les plus communs sont : les épihalohydrine (PAE), les amine polyamine (PAMAM), le polyéthylèneimine (PEI) et le poly-DADMAC (29).

La neutralisation des MDC est une étape importante du processus d'élimination de ces dernières. Elle s'effectue seulement par l'ajout d'un additif cationique à une concentration suffisante pour neutraliser les charges négatives des contaminants (30). L'étape de neutralisation n'est cependant pas suffisante, car elle ne permet pas l'enlèvement des MDC. Alors, une étape de fixation devient nécessaire. La fixation des MDC neutralisées dans la feuille de papier semble la voie la plus utilisée pour se débarrasser de ces substances indésirables. On réduit donc la charge de ces substances dans les circuits d'eau blanche. Mais comme tout n'est pas parfait, le fait d'introduire des MDC neutralisées dans le papier peut diminuer la qualité de celui-ci.

Les polyélectrolytes cationiques qui aident à l'élimination des MDC jouent un rôle crucial. La densité de charge et la masse molaire de ces produits sont des caractéristiques importantes, qui joueront un rôle déterminant dans la floculation et la fixation des MDC (31).

Les polymères cationiques réagissent souvent selon deux mécanismes (32) :

- Interaction entre des régions chargées différemment des particules (floculation par mosaïque «patch»)
- Formation de ponts de polymère entre les particules (floculation par pontage)

La nature chimique et physique du polymère décidera du mécanisme de floculation qui sera préconisé (33).

En général, la floculation par pontage est favorisée par des polyélectrolytes cationiques de masses moléculaires élevées et de densités de charge faibles. L'inverse est vrai pour la floculation par mosaïque.

La floculation par mosaïque (figure 2.9) est basée sur la formation de sites cationiques sur la surface des fibres ou d'un pigment par l'ajout d'un polyélectrolyte cationique (32). Ainsi, il peut y avoir interaction avec une surface anionique d'une autre particule (25). La floculation est donc produite par des interactions électrostatiques. Le degré

d'attraction dépend de la densité de charge du polymère et de son degré de recouvrement de la surface. Pour que la floculation prenne place, le potentiel zêta ne doit pas être zéro puisque l'énergie d'interaction est fortement dépendante des sites locaux chargés. Une agglomération maximum est souvent atteinte dans la région près du point isoélectrique (9, 32, 34).

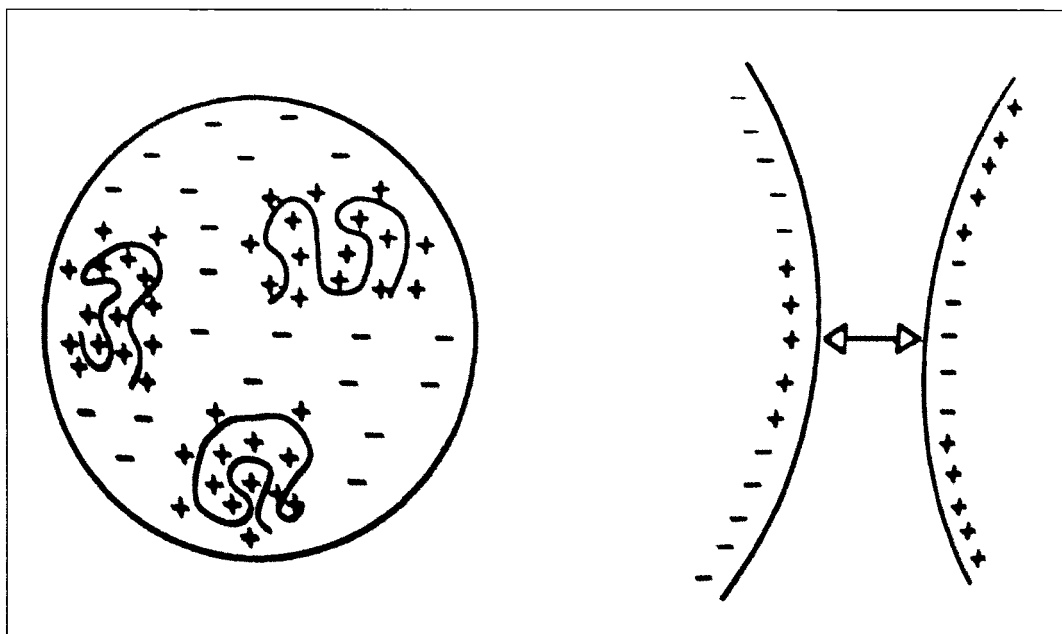


Figure 2.9 Mécanisme de floculation par mosaïque «patch».

La présence d'électrolyte a un effet sur l'adsorption du polymère. Une concentration trop basse entraîne que la double couche électronique est plus épaisse que la taille des sites chargés, alors la floculation par mosaïque ne prend pas place (35). À une concentration trop élevée, la floculation diminue parce que le polymère subit une désorption.

La floculation par pontage (figure 2.10) repose sur le principe que le polymère forme des ponts entre différentes particules (32). On peut floculer plusieurs particules à partir d'une seule longue chaîne de polymère.

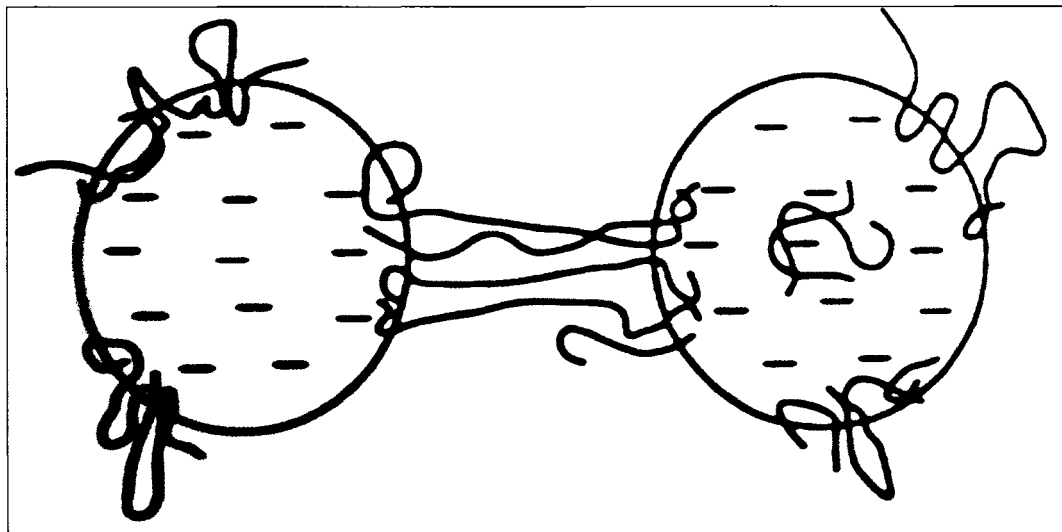


Figure 2.10 Mécanisme de floculation par pontage.

Une partie du polymère reste attachée à un ou plusieurs sites d'adsorption sur une particule, alors que l'autre partie s'étend en solution. Les queues et les boucles du polymère étendu peuvent être adsorbées par d'autres particules et ainsi former des ponts de polymères entre les différentes particules (32). Pour un pontage efficace, des queues et des boucles longues sont nécessaires.

Le type de polymère, le temps de contact, les propriétés des solutions et les propriétés de surface des particules sont tous des facteurs importants à considérer lors de mécanismes de floculation (32).

L'adsorption dans la floculation par pontage provient d'interactions électrostatiques entre des surfaces de charges opposées.

La conformation du polymère joue un rôle décisif dans la floculation par pontage. La densité de charge doit être suffisante pour obtenir une bonne adsorption (28). Mais celle-ci ne doit pas dépasser une certaine limite, car le polymère s'étalera sur les particules (conformation plate) et ce n'est pas souhaitable pour la formation de ponts (32).

La force ionique est un élément important dans le phénomène d'adsorption. Un haut contenu en électrolyte nuit à la propagation du polymère en solution et donc à son habilité à former des ponts. L'adsorption de polymères sur les surfaces des particules est aussi réduite. Finalement, une concentration trop grande d'un électrolyte diminue la floculation.

Une méthode simple et efficace est souvent utilisée afin d'évaluer le travail accompli sur les substances dissoutes et colloïdales. Il s'agit de mesurer la demande cationique (DC). En gros, il s'agit d'une titration des charges négatives dissoutes avec un produit chimique cationique. Lorsque la valeur de la demande cationique est près de zéro, c'est que la neutralisation des charges négatives est atteinte.

Dans un système d'eau blanche, la présence de fibres et de fines contribue également à la charge négative (23, 34). À titre d'exemple, les fibres de pâtes mécaniques blanchies au peroxyde d'hydrogène prennent 2 à 3 fois plus de polymères cationiques que les fibres non blanchies, à cause de l'augmentation de la densité de charge anionique des fibres produite lors du blanchiment de la pâte (14).

2.4.2 Traitement enzymatique

Le traitement enzymatique permet d'avoir un effet sur le contenu des substances nuisibles. La pectine est un composé classique retrouvé dans le bois. Cette substance polymérique se compose principalement d'unités d'acide galacturonique. Cette substance est reconnue pour ses effets néfastes sur la machine à papier. La dégradation de ce produit est possible par réaction avec l'enzyme pectinase. Grâce à ce traitement, il a été démontré que 50% de la demande cationique des MDC provenant des pâtes blanchies pourrait être éliminée par le traitement enzymatique comme montré sur la figure 2.11 (8).

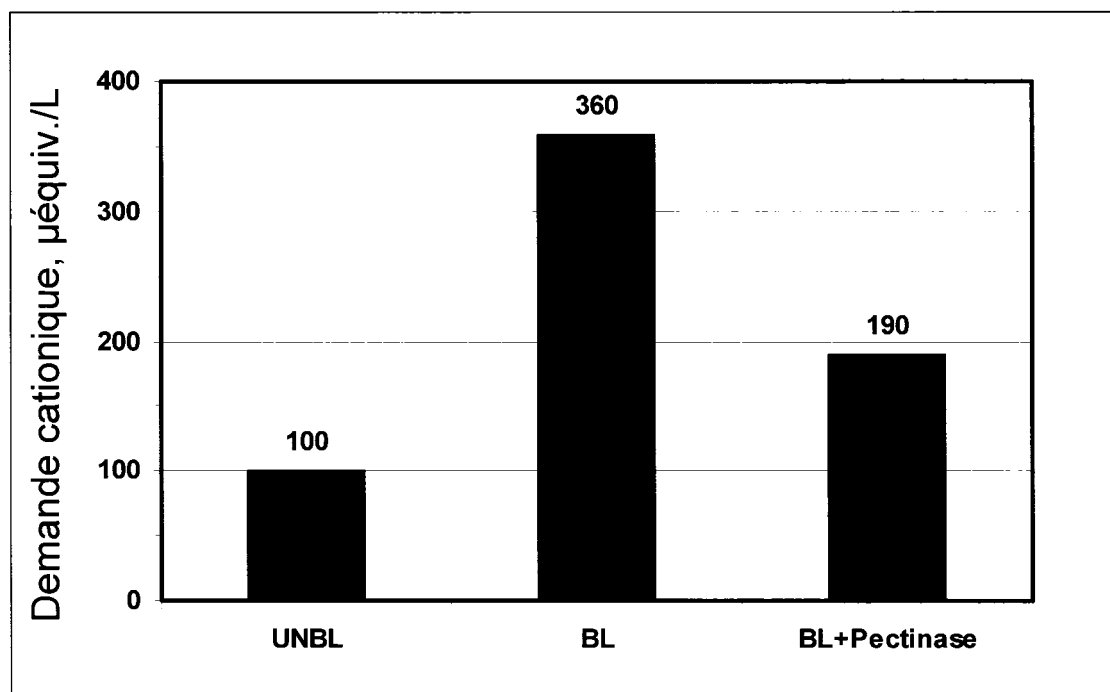


Figure 2.11 Valeurs de demande cationique pour les MDC de pâte non blanchie (UNBL), blanchie (BL) et blanchie avec traitement à la pectinase (BL+Pectinase).

2.4.3 Traitement par membrane

Le traitement avec les membranes est une autre technique mais son utilisation est très limitée. Les membranes sont utilisées pour concentrer les MDC dans de très faibles volumes d'eau avant que les contaminants soient traités et disposés. Cependant, ce processus n'est pas idéal parce que les contaminants sont simplement concentrés plutôt que détruits. De plus, l'installation est onéreuse. De plus, les coûts de nettoyage et d'entretien des membranes sont élevés (11).

Chapitre 3 - Silice colloïdale

La silice est représentée par la formule générale SiO_2 . Sa composition provient de l'enchaînement de tétraèdres de SiO_4 liés entre eux. La silice peut trouver son origine de manière synthétique ou naturelle. Elle peut se présenter sous l'état cristallin ou amorphe tel que le montre la figure 3.1 (36).

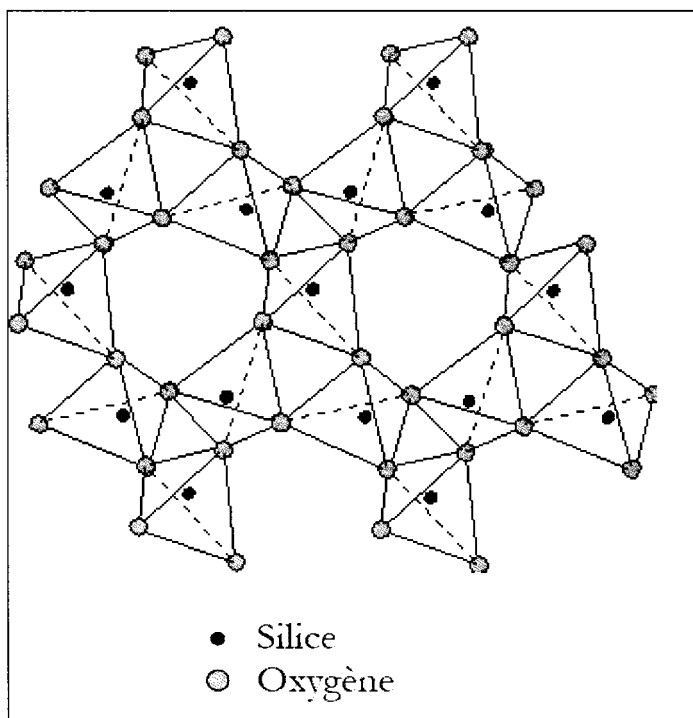


Figure 3.1 Enchaînement de tétraèdres SiO_4 .

Il existe une grande différence entre la silice cristalline et amorphe. La silice cristalline possède une structure dense et ordonnée et sa surface active permettant des interactions chimiques et physiques est limitée. Seule la surface externe peut participer à ces interactions. La surface spécifique se limite donc à la surface géométrique. C'est tout le contraire pour les silices amorphes dû à l'arrangement aléatoire des tétraèdres de SiO_4 et de leur porosité. Ainsi, la surface spécifique est plus importante et les propriétés de surface deviennent beaucoup plus intéressantes en terme de réactivité.

3.1 Système silice-eau

L'eau et la silice sont des composés uniques. Leur ressemblance se situe au niveau de leur structure géométrique. Ils sont semblables car ils sont constitués principalement d'atomes d'oxygène avec des atomes plus petits d'hydrogènes ou de silicium dans leurs interstices. L'eau est moins dense que la silice parce que les molécules d'eau sont arrangées dans une structure plus ouverte que celles de la silice. Cette constatation permet de faire un lien entre la densité de l'eau et la solubilité des diverses formes de silice, puisque tous les deux dépendent énormément des atomes d'oxygène. Au niveau du volume, la silice et l'eau sont principalement constituées d'atomes d'oxygène. Les petits atomes d'hydrogène et de silicium insérés entre les atomes d'oxygène contribuent peu au volume.

Selon Iler (37), il n'y a aucune évidence que la silice est « soluble » à n'importe quel degré appréciable dans n'importe quel liquide autre que l'eau. Cependant, ce rapport peut dépendre de la définition de « soluble ». La dissolution de la silice comporte une réaction chimique ou une hydrolyse dans un excès d'eau :



La nature peu commune du système silice-eau a été observée par Kitchener (38), qui a précisé que la confusion sans fin dans la littérature au sujet de l'interface de la silice-eau a surgi parce que les caractéristiques d'hydratation et de solubilité n'ont pas été comprises. Par exemple, il y a la question à savoir pourquoi les sols de silice sont extraordinairement stable à pH 2 où le potentiel zêta est zéro et est devenu de plus en plus sensible aux électrolytes à un pH plus élevé, où le potentiel est le plus élevé – en contradiction à la théorie généralement acceptée de la double couche électrique (37).

La dissolution et le dépôt de la silice dans l'eau impliquent des réactions d'hydratation et de déshydratation catalysées par des ions OH^- (37):



La silice amorphe se retrouve souvent sous la forme de très petites particules ou sous la forme d'agrégats poreux. La surface est hydratée et comporte des groupements SiOH. La solubilité de ces silices poreuses est donc légèrement supérieure à celle des silices amorphes non poreuses. La plupart des poudres et gels ont une solubilité de 100-130 ppm (37). Pour les silices cristallines, la solubilité est extrêmement faible étant donné la stabilité de leur structure.

Revenons sur le comportement de la silice soluble dans l'eau. Lorsque la solution est fortement sursaturée et que la surface de la silice disponible est insuffisante pour permettre le dépôt rapide de la silice soluble, des noyaux de nouvelles petites particules sont formés par intercondensation sur le monomère et les polymères de bas poids moléculaire. La silice est également déposée sur ces derniers jusqu'à ce que la sursaturation soit soulagée. C'est de cette manière que des particules colloïdales de la silice sont formées. Celles-ci, alternativement, peuvent être agrégées pour former le gel de silice ou peuvent être fixées comme opale, qui sont fortement poreuses avec une surface interne étendue couverte de groupes de SiOH. Ainsi des silices hydratées sont formées (37).

3.1.1 Thermodynamique du système

La silice est composée de deux éléments, le silicium (Si) et l'oxygène (O). La réaction de formation de la silice par ces deux éléments peut être représentée de la manière suivante :



La chaleur de formation est de $\Delta H^\circ_{298K} = -215,9 \pm 0,3$ Kcal/mole pour la silice amorphe (11).

Pour l'équilibre global de la silice :



Les valeurs thermodynamiques suivantes ont pu être calculées pour la silice amorphe (tableau 3.1) (39).

Tableau 3.1 Valeurs thermodynamiques pour la silice amorphe.

| | Silice amorphe |
|--|------------------|
| ΔH (Kcal/mole) | $2,65 \pm 0,28$ |
| ΔF°_{298K} (Kcal/mole) | $3,98 \pm 0,04$ |
| ΔS°_{298K} (cal/deg*mole) | $-2,82 \pm 0,50$ |

3.1.2 Relation entre la composition et la taille des particules

La silice est constituée de plusieurs petites particules sphériques de silice amorphe. L'intérieur de ces particules est composé principalement de SiO_2 anhydre avec une densité de $2,2 \text{ g/cm}^3$. Il est important de mentionner que les groupements OH^- situés en surface de la silice ne sont pas perdus lorsque celle-ci est séchée afin d'enlever l'eau libre.

La relation entre la composition et la taille des particules peut être calculée à partir de la géométrie et des densités des composants. Les équations suivantes proviennent du livre de Iler (37) et démontrent la relation existante entre la composition et la taille des particules.

$$n_t = \frac{\pi}{6} p^3 \quad \text{Équation 3.5}$$

$$w = \frac{60n_t}{6 \times 10^{23}} = 2,2 \frac{\pi}{6} d^3 \times 10^{-21} \quad \text{Équation 3.6}$$

$$n_t = 11,5d^3 = 0,524p^3 \quad \text{Équation 3.7}$$

$$p = 2,80d = 1,24n_t^{1/3} \quad \text{Équation 3.8}$$

$$n_s = \frac{\pi}{6} \left[p^3 - (p-2)^3 \right] \quad \text{Équation 3.9}$$

$$x = 2,14d^{-1} - 1,53d^{-2} + 0,36d^{-3} \quad \text{Équation 3.10}$$

Le contenu d'hydroxyle peut être exprimé en un pourcentage d'eau :

$$\%H_2O = 32d^{-1} - 23d^{-2} + 5,45d^{-3} \quad \text{Équation 3.11}$$

La composition de la particules peut être exprimée comme :

$$Si_n O_a (OH)_b \quad \text{Équation 3.12}$$

où

$$2a + b = 4n \quad \text{Équation 3.13}$$

Ainsi, en termes de diamètre anhydre de particules (nanomètres), la composition est donnée par :

$$n = 11,5d^3 \quad \text{Équation 3.14}$$

$$a = 23d^3 - 12,3d^2 + 8,8d - 2,09 \quad \text{Équation 3.15}$$

$$b = 24,6d^2 - 17,6d + 4,18 \quad \text{Équation 3.16}$$

Les différents termes ont la signification suivante :

| | | |
|-------|---|--|
| n_t | = | nombre total d'atomes de Si dans une particule |
| n_s | = | nombre d'atomes de Si à la surface de la particule |
| d | = | diamètre de la particule sur une base anhydre (nm) |
| d_n | = | diamètre de particule hydroxylée (nm) |
| x | = | ratio de groupes SiOH par rapport aux atomes Si totaux |
| | = | n_s/n_t assumant un OH par surface de Si |
| w | = | poids d'une particule SiO ₂ anhydre (g) |
| w_n | = | poids d'une particule à surface hydroxylée |
| p | = | nombre moyen d'atomes Si en fonction du diamètre d'une particule |

Ainsi, à partir de ces différentes formules, on peut avoir une bonne idée de la concentration des groupements d'hydroxyles par nanomètre carré. Dans les silices amorphes, le nombre d'OH par nm² sur les atomes de Si situés à la surface est d'environ 4,6 (37).

3.1.3 Solubilité de la silice

La solubilité des silices est un paramètre assez difficile à déterminer. La solubilité peut dépendre de la taille des particules, de l'état d'hydratation interne et de la présence d'impuretés dans la silice.

Les valeurs de solubilités pour les silices amorphes dans l'eau peuvent varier de 70 à plus de 150 ppm à 25°C. La figure 3.2 nous donne une bonne idée de la solubilité de la silice amorphe à différents pH. Les courbes diffèrent selon les conditions expérimentales

et la forme dans laquelle se trouve la silice amorphe (37). La solubilité est pratiquement constante de pH 2 à 8, alors que celle-ci s'élève rapidement à des pH plus élevés.

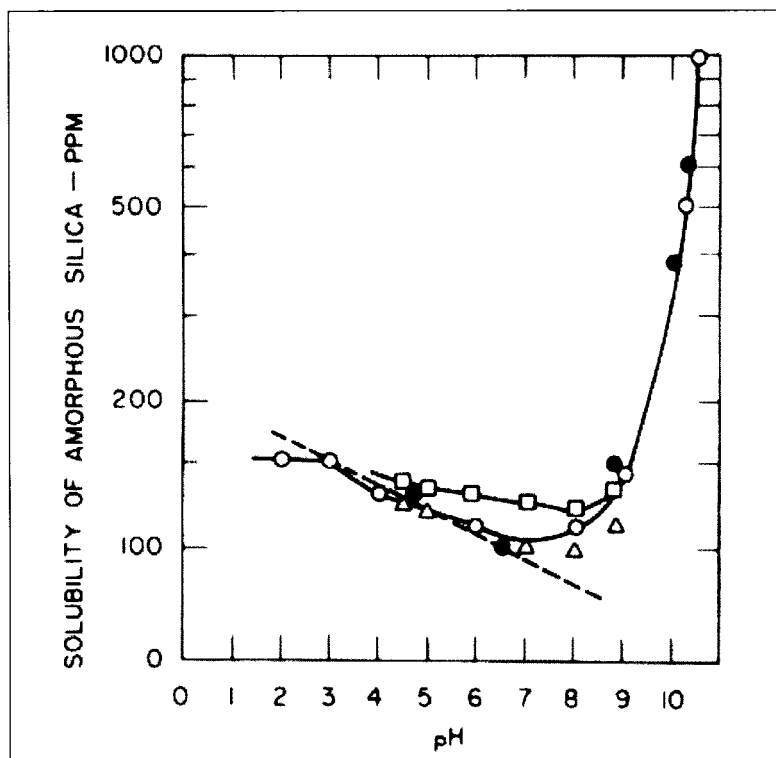


Figure 3.2 Solubilité de la silice amorphe à différents pH.

3.2 Définition de la silice colloïdale et développement historique

Le terme silice colloïdale réfère à des dispersions stables ou à des sols de silice amorphe fait de petites particules. De cette définition, il faut exclure les solutions d'acide polysilicique dans lesquelles les molécules ou les particules de polymère sont si petites qu'elles ne sont pas stables (37).

Dans les années 1930, un sol de silice contenant plus de 10% de silice était difficile à obtenir; au-delà de 10%, le sol ne semblait pas stable. Plus tard, l'ajout d'une base comme l'ammoniaque permettait de stabiliser le sol. Ensuite, l'élimination de la base était effectuée et l'eau était évaporée par chauffage afin de concentrer la solution. Des particules de silice de l'ordre de 5-10 nanomètre ont pu être obtenues (37).

Des sols contenant de 15-20 % de SiO₂ ont été fabriqués en 1945 par un dénommé White. Il a utilisé un processus de lavage qui éliminait les sels hors du gel de silice en acidifiant la solution de silicate de sodium, l'imprégnant d'une solution alcaline. Il chauffait ensuite jusqu'à ce que le gel devienne un sol (37).

En 1951, Bechtold et Snyder ont développé le premier procédé pour la fabrication des particules colloïdales de silice de taille uniforme et contrôlée (37).

Des recherches plus poussées sur l'ajout de la base dans la création des sols ont permis, dans un premier temps, d'y inclure un plus grand pourcentage de silice et d'avoir un meilleur contrôle sur la taille des particules.

Ainsi, des méthodes ont été développées pour fabriquer des particules de silice couvrant la gamme entière de la taille colloïdale et stabilisant ces dernières en tant que sols commerciaux concentrés (37).

3.2.1 Fabrication des petites particules de silice

Différents procédés peuvent être utilisés pour la fabrication de silices colloïdales amorphes. La pyrogénéation à la flamme et la précipitation constituent des voies de synthèse très populaires. Selon les différentes conditions utilisées, elles permettent d'obtenir des nanoparticules de différentes tailles.

Le procédé sol-gel fait intervenir deux réactions courantes de la chimie, l'hydrolyse et la condensation. L'utilisation d'un silicate (ex. silicate de sodium) ou d'un alcoxysilane est pris comme matière première dans la fabrication. Tout d'abord, l'hydrolyse de ces particules permet d'obtenir des groupements silanols. Par la suite, la condensation de ces groupements se produit et permet l'obtention de liaisons Si-O-Si (figure 3.3). Il y a donc création de particules colloïdales stables dans la solution.

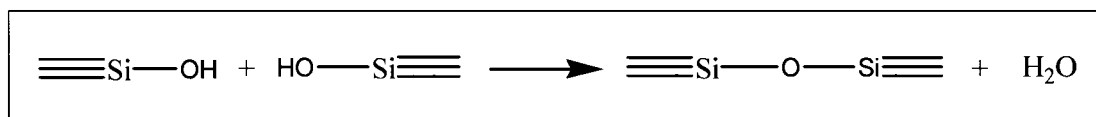


Figure 3.3 Création de liaisons siloxanes par condensation.

Les silices de pyrohydrolyse (fumed silica) sont préparées par hydrolyse des composés de silicium (ex. SiH_4 , HSiCl_3 ou SiCl_4) dans un état de vapeur à haute température, dans une flamme. La figure 3.4 présente la réaction d'hydrolyse avec le tétrachlorure de silicium (40).

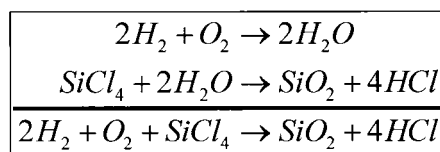


Figure 3.4 Réaction d'hydrolyse du tétrachlorure de silicium.

La séparation du HCl de la silice se fait en fin de procédé. De plus, en faisant varier la concentration des produits réactionnels, la température de la flamme et le temps de séjour de la silice dans la chambre de combustion, il est possible d'influencer dans de larges limites la taille des particules, leur répartition, les surfaces spécifiques et l'état de surface des silices (40).

Les silices de précipitation sont obtenues par la méthode suivante : on prépare une solution de silicate de sodium à laquelle on ajoute de l'acide sulfurique. C'est cette acidification qui permet l'obtention de particules de silice.

3.3 Gel et poudre de silice

Des particules de silices colloïdales mises en contact les unes avec les autres et qui forment un réseau tridimensionnel rigide représentent bien la définition de gel de silice. La polymérisation de l'acide silicique constitue une bonne technique pour l'obtention d'un gel de silice.

Il y a deux façons de voir la poudre de silice. Elle peut être représentée par une composition de petites particules de gel de silice ou d'agrégats de particules vraiment petites.

Une poudre de silice peut aussi être vue comme plusieurs particules séparées les unes des autres. Seulement, lorsque le diamètre des particules est inférieur à 100 nm, les particules s'agrègent spontanément ensemble pour former des agrégats faibles. Lorsque les particules de silice sont plus grandes (5-50 microns), les forces cohésives deviennent si basses que les particules ne s'attirent plus les unes les autres, mais sont assez petites pour former une sorte de « fumée » une fois secouée en l'air (37).

3.3.1 Caractéristiques physiques des gels et poudres

La caractérisation est un bon moyen de différencier des produits semblables. Les trois variables suivantes doivent être prises en considération lors de l'identification d'un composé de silice (37) :

1. La taille et la forme des particules primaires.
2. La distribution spatiale des particules.
3. La force du lien entre les particules (coalescence).

À partir de la taille des particules, la surface spécifique peut être trouvée. De plus, lorsque l'on connaît la densité du produit, la taille des particules permet la détermination de la taille des pores.

3.3.1.1 Taille et surface spécifique

Le procédé de fabrication joue un rôle déterminant sur les propriétés physiques telles que la surface spécifique, la taille des particules et la porosité. Les particules primaires des silices se lient entre elles pour former des agrégats. Mais ce sont quand même ces particules primaires qui, par leur taille, leur densité et leur degré d'agrégation, permettront de déterminer la surface spécifique et la porosité des silices. Les particules de silice préparées par la méthode de pyrohydrolyse sont si fines que lorsqu'elles s'agrègent, la surface est non poreuse ou très peu. Mais l'accès aux pores est pratiquement impossible alors que les gels de silice ont une surface spécifique plus grande, justement à cause de cette porosité qui est présente. En plus de la surface

externe, une certaine partie de la surface interne est disponible. Finalement, plus la taille des particules primaires est grande, plus la surface spécifique va devenir faible.

3.3.1.2 Charge ionique des particules

Les principales charges de la silice proviennent de l'ionisation des groupements silanols.



Selon Iler (37), le point isoélectrique et le point de charge nulle de la silice sont à peu près à pH 2. Le taux de condensation des groupes SiOH en lien siloxane (Si-O-Si) ainsi que le taux de réaction d'hydrolyse inverse est au minimum à ce pH parce que les réactions impliquent l'ion SiO^{-} . Au-dessus de pH 7, une concentration suffisante de charges ioniques négatives est développée sur la surface des particules pour causer une répulsion et ainsi stabiliser le sol.

3.3.2 Utilisations commerciales de la silice

La silice est grandement utilisée pour le renforcement ou le durcissement des solides organiques, comme le caoutchouc. Elle est aussi utilisée à d'autres fins :

- Réduction de l'adhésion entre des surfaces solides
- Création d'effets optiques
- Modification des effets de surfactants
- Dans les colonnes chromatographiques
- Augmentation de la friction de surface (fibres textile)
- Produit isolant (dans papier couché avec l'agent graphite)

3.4 Chimie de surface de la silice

La connaissance de l'état de surface de la silice est nécessaire afin de bien comprendre les interactions qui peuvent se produire.

3.4.1 Généralités

La surface de la silice se caractérise par deux groupements, les siloxanes (Si-O-Si) et les silanols (SiOH).

Les siloxanes sont les groupes les moins intéressants, car ils ne jouent aucun rôle dans les phénomènes d'adsorption. De plus, la liaison Si-O-Si est très forte et la demande en énergie pour la briser est assez élevée. Donc, les siloxanes sont inutiles pour la réactivité de la surface. Ce sont les silanols, des groupements ionisables, qui influenceront la réactivité de la surface des silices. Les interactions et les modifications à la surface se feront avec ces groupements silanols. Les silanols peuvent se présenter sous trois formes : silanols isolés, silanols vicinaux et silanols géminés (figure 3.5) (41).

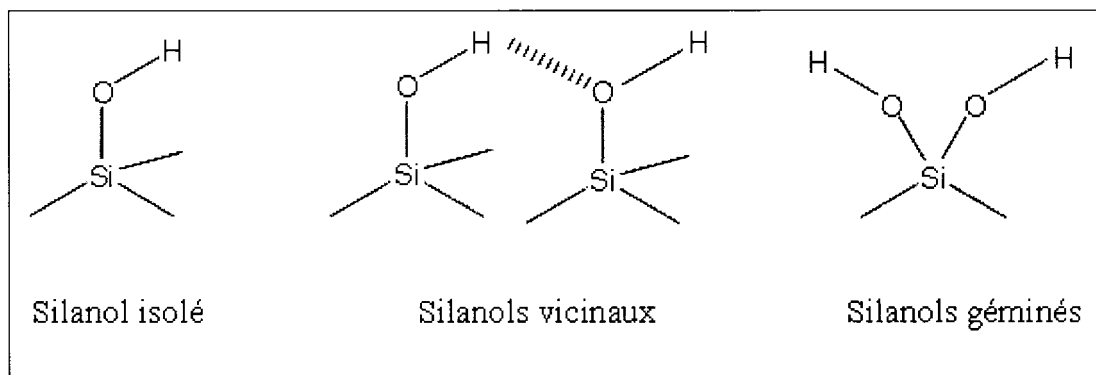


Figure 3.5 Trois différents types de silanols présents à la surface de la silice.

3.4.2 Déshydratation et réhydratation

La silice emprisonne parfois des molécules d'eau dans sa structure, il s'agit d'eau physisorbée. Lorsqu'on élimine cette eau, on provoque une déshydratation. Il ne faut pas confondre la déshydratation avec la déshydroxylation. La déshydroxylation mène à la

formation d'une liaison siloxane par condensation de groupements hydroxyles. La température est le paramètre clé pour faire la différence entre ces deux phénomènes. La déshydroxylation a lieu à des températures plus élevées que la déshydratation. Alors, à température élevée, les groupements silanols sont attaqués.

La réhydratation implique une adsorption de molécules d'eau sur une surface de silice hydroxylée et non sur la surface présentant des siloxanes, car ceux-ci sont pratiquement hydrophobes (37).

3.4.3 Ionisation et charge de surface

Selon Persello (42), la constante de deuxième protonation du groupement silanol simplement coordonné à la surface de la silice est négative. De plus, le caractère fortement acide des silices est défini par un pH de charge nulle d'environ 2 (43). Ces informations nous permettent d'arriver à l'hypothèse suivante : la surface de la silice possède des sites négatifs et neutres (SiO^- et SiOH).

3.4.4 Réaction non ionique sur la surface de la silice

La possibilité d'obtenir des groupements SiOH et de SiR à la surface de la silice se fait via différentes réactions. L'intérêt de ces réactions est devenu grand lorsque l'on s'est rendu compte qu'on pouvait lier chimiquement un produit à la surface d'un autre produit (silice dans notre cas).

3.4.5 Surface hydrophobe de la silice

L'intérêt de former des silices hydrophobes n'est pas seulement de provoquer un certain effet de repoussage de l'eau. Les silices hydrophobes peuvent être utilisées dans plusieurs autres champs d'applications. Par exemple, elles jouent un rôle dans la minimisation de l'adhésion et dans la séparation de minéraux par le procédé de flottation (37).

3.4.6 Adsorption de polymères organiques sur la surface

À ce jour, beaucoup de travaux impliquent l'interaction de polymères avec des particules de silice en suspension; on peut penser à la purification de l'eau.

Il semble universellement reconnu que les polymères en solution tendent à former une couche mono moléculaire à l'interface solide-liquide. Les forces d'adsorption diffèrent largement selon l'attraction ionique à la liaison hydrophobe ou liaison hydrogène (37).

La conformation des polymères à la surface dépendra de beaucoup de facteurs : la structure et géométrie du polymère, la masse moléculaire du polymère, la charge du polymère, le pH lors de la réaction, la force ionique, etc.

Chapitre 4 - Greffage à la surface de la silice

4.1 Modification chimique de la surface de la silice par un organosilane

La silice trouve en grande partie son utilité en ses propriétés. Les deux grandes propriétés majeures de la silice sont sa surface spécifique et sa réactivité de surface. Celles-ci font en sorte que la silice est maintenant considérée pour diverses applications industrielles.

Le fait que la surface de la silice peut être modifiée assez facilement par des réactions chimiques la rend encore plus attrayante pour les chercheurs.

La modification de la silice se fait bien par le greffage d'un organosilane. Leur formule générale est R_nSiX_{4-n} , où n est compris entre 1 et 3. R est un ligand organique, comme une chaîne alkyle ou une chaîne courte portant un groupement organofonctionnel, et X représente une fonction hydrolysable (chlore, amine, éthoxy...). (40)

La modification de la surface de la silice par un organosilane permet donc de former un lien covalent entre ces deux composés de structures différentes. Ce lien covalent assure une certaine stabilité à ce nouveau produit qui pourra être utilisé ultérieurement.

4.2 Modification chimique en solution (eau)

La modification de la surface de la silice peut se faire dans un solvant organique (alcool, cétone, etc.) ou tout simplement dans l'eau. La modification dans l'eau est souvent utilisée, car elle permet d'obtenir des résultats similaires où sinon encore mieux que dans les solvants organiques. De plus, il est souvent beaucoup plus facile de se débarrasser de l'eau que d'un produit organique.

4.2.1 Mécanisme du greffage

Comme vu précédemment, la silice trouve à sa surface essentiellement deux groupements : les siloxanes et les silanols. Cependant, seuls les silanols jouent un rôle

important dans la modification de la surface. Les silanols à la surface de la silice sont les sites actifs pour la physisorption et la condensation des molécules silane (44).

Le mécanisme de la réaction d'un organosilane sur la surface de la silice se déroule en trois étapes. Premièrement, les silanes sont hydrolysés, et les silanols ainsi créés peuvent interagir entre espèces hydrolysées. Ensuite, on assiste à la condensation de ces groupements pour former une liaison siloxane. Enfin, les molécules condensées vont se lier avec la surface de la silice, par réaction des fonctions silanol des silanes avec les silanols de surface de la silice (40). La figure 4.1 montre les réactions impliquées lors du processus de greffage (45).

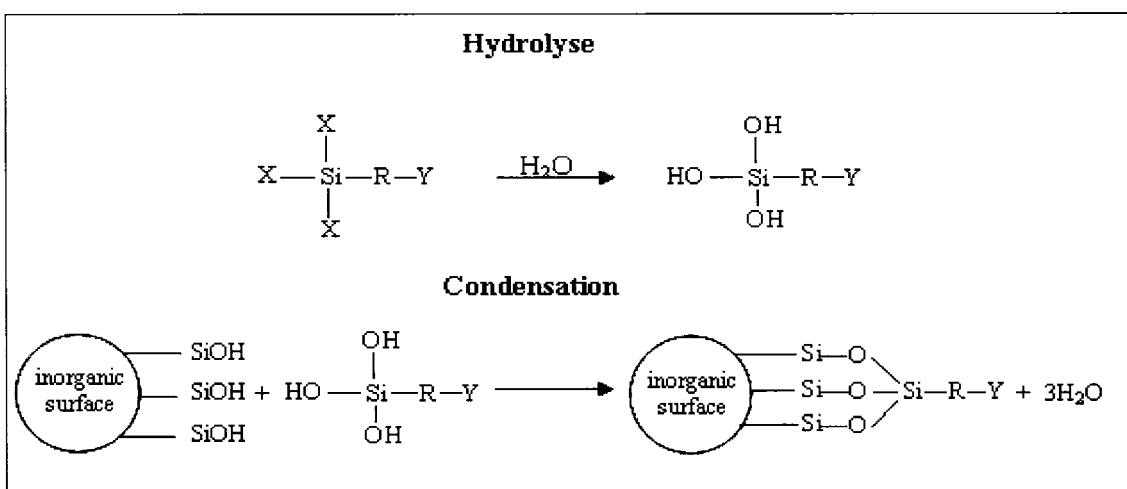


Figure 4.1 Schéma des réactions d'hydrolyses et de condensations d'une molécule d'organosilane sur une surface inorganique.

Les molécules silanes se lient fortement à la surface par une forte liaison chimique. Dans le cas de la surface de la silice, les groupes hydroxyles et l'eau adsorbée à la surface, respectivement, réagissent avec l'organosilane formant une liaison $\equiv\text{Si-O-Si-R}$ pour faire de la surface hydrophile une surface hydrophobe (46). Finalement, selon Unger et al. (46), les objectifs de la réaction de surface de la silice avec un organosilane sont les suivants :

- Changer la surface hydrophile originale en une surface hydrophobe

- Régler et adapter l'hydrophobicité de la surface par le type d'un groupe organo et sa concentration de surface
- Créer une couche stable liée chimiquement
- Réduire au minimum des effets de matrice en protégeant efficacement la surface de la silice

Concernant l'hydrophobicité, plusieurs degrés peuvent être atteints à la surface de la silice soit par l'adsorption d'un surfactant ou par réaction avec un alkylchlorosilane. Cette dernière méthode est susceptible de produire des surfaces plus robustes à cause de la formation d'une liaison covalente suspectée de l'alkylsilane à la surface (47, 48, 49). Une surface hautement hydrophobe semble être souhaitable pour l'adsorption de composés organiques dilués dans l'eau (50). De plus, il est intéressant de noter que la viscosité des suspensions de silice modifiée est fortement dépendante de la longueur de la chaîne n-alkyl ou du degré de recouvrement de la surface (51).

Le groupement organique du silane va avoir un effet marqué sur la vitesse d'hydrolyse, tout comme le pH auquel le greffage s'effectue. Par exemple, des acycloxysilanes ou aminosilanes sont hydrolysés en quelques minutes dans l'eau, en raison du caractère acide ou basique de leurs groupements fonctionnels, tandis que plusieurs heures seront nécessaires dans le cas d'autres alkoxysilanes (40). Des pH relativement bas (environ 4) permettent d'obtenir une hydrolyse plus rapide des molécules d'organosilanes. Les réactions d'hydrolyse se font pratiquement entre 1 et 10 minutes dépendamment de la réactivité du silane (45). Une chose intéressante concerne les aminosilanes. Ceux-ci possèdent une fonction amine qui permet une catalyse du greffage covalent du silane avec la surface (40, 52). Donc, la réaction est autocatalysée et le pH occupe un effet moins important.

Lors du greffage de l'organosilane, les réactions avec les groupements silanols permettent d'établir des forces de Van Der Waals, des liaisons hydrogène et des liaisons covalentes.

Il est important de noter que la réaction de greffage ne se termine pas après que tous les sites de la silice ou tous les polymères sont consommés; elle est limitée par l'encombrement stérique des chaînes déjà greffées qui, en couvrant la surface, bloquent cinétiquement la réaction. Il reste donc dans le milieu réactionnel du polymère libre qu'il faut séparer des colloïdes (53).

4.3 Paramètres affectant le greffage

Lors d'une modification d'une surface d'un composé inorganique, plusieurs paramètres entrent en jeu et vont venir affecter la réaction. Parmi des paramètres importants, on peut penser au ratio silane-silice, la température et le pH.

4.3.1 Effet du ratio silane-silice

Le ratio silane-silice est peut-être le paramètre qui a le plus d'importance, car c'est lui qui a le pouvoir sur le pourcentage de recouvrement de la surface. Si la logique est respectée, plus on ajoute de l'organosilane à la solution de silice, plus la surface de celle-ci va être modifiée par le silane. Mais, malgré la réactivité des organosilanes, les taux de greffage restent limités par rapport au nombre de silanols initiaux (40). Une grande partie de la limitation des taux de greffage est possiblement due à l'encombrement stérique généré par les groupements organiques présents sur le silane modificateur.

Des valeurs de taux de greffage maximums sont disponibles dans différents ouvrages. Cependant, les valeurs diffèrent souvent d'un ouvrage à un autre, ce qui rend difficile de déterminer une valeur précise du taux de greffage maximum. Il est évident que les caractéristiques de la silice, la procédure du greffage et la technique d'analyse ont sûrement beaucoup à voir avec ces variations de valeurs. Par exemple, pour une silice de pyrohydrolyse de $157 \text{ m}^2/\text{g}$, le taux de greffage est de $1,58 \text{ TMS}/\text{nm}^2$ et la technique d'analyse est la thermogravimétrie (54). Alors que pour une silice de pyrohydrolyse de

200 m²/g, le taux de greffage passe à 2,51 TMS/nm² par analyse élémentaire (55). Il existe une différence claire entre les deux valeurs même si elles sont de même ordre de grandeur.

Le terme TMS signifie triméthylsilane et provient du modificateur de départ suivant : l'hexaméthylidisilazane. L'hexaméthylidisilazane réagit avec les silanols à la surface de la silice pour les remplacer par des groupements triméthylsilane (TMS).

4.3.2 Effet de la température

La température a un effet sur l'efficacité du greffage (figure 4.2). Habituellement, le pourcentage de greffage augmente avec l'augmentation de la température (56). Si on prend par exemple, le greffage d'un monomère d'acétate de vinyle sur de la pâte cellulosique, on remarque cette tendance.

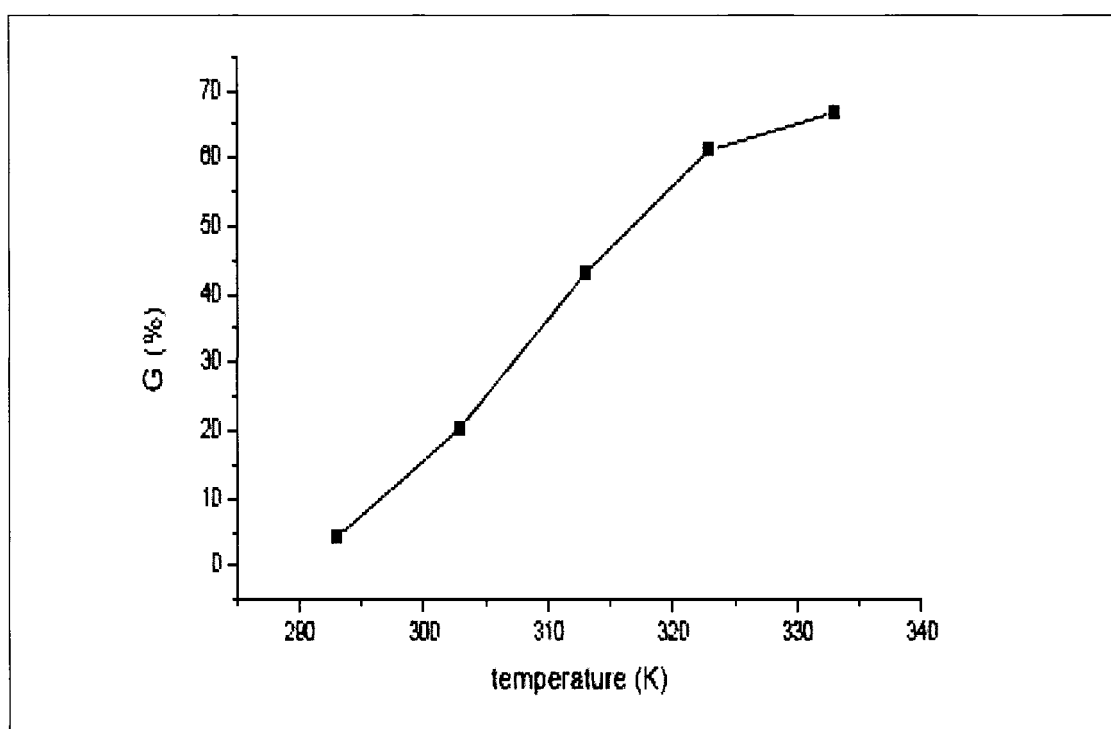


Figure 4.2 Effet de la température sur l'efficacité du greffage.

Le pourcentage de greffage devient moins prononcé avec une certaine élévation de température. Il semble y avoir une température cible qui permet une efficacité de greffage optimale. Le point d'ébullition du monomère doit aussi être pris en considération lors du choix de la température à utiliser lors des greffages (57). Une température trop intense peut provoquer l'évaporation de produit modificateur et ainsi nuire au greffage. Alors, une température trop élevée peut entraîner une diminution du pourcentage de greffage qui se traduirait par une courbe descendante sur la figure 4.2.

4.3.3 Effet du pH

L'effet du pH se fait ressentir lors de la modification de la surface. Il joue un rôle dans le mécanisme de la réaction. Il influe beaucoup sur les réactions d'hydrolyse. Comme mentionné ci-dessus, si l'organosilane modificateur ne possède pas un groupement à caractère basique ou acide, les réactions d'hydrolyse sont très lentes et le greffage est plus difficile à obtenir. L'ajout d'une base ou d'un acide pour catalyser les réactions d'hydrolyse est une voie intéressante afin d'obtenir une modification de surface satisfaisante dans un temps raisonnable.

Chapitre 5 - Méthodologie

5.1 Élimination des contaminants non chargés de l'eau blanche

5.1.1 Objectifs

L'étude que nous avons réalisé consiste à déterminer le pouvoir d'adsorption de la silice colloïdale pour des acides gras et résineux présents dans l'eau blanche. Notre plan de travail va donc, être divisé en deux parties. Tout d'abord, une modification de la chimie de surface de la silice colloïdale va être nécessaire afin de la rendre apte à adsorber les contaminants de l'eau blanche. Ensuite, des tests d'adsorption vont être effectués sur deux composés modèles des matières dissoutes et colloïdales. Ce chapitre aborde les différentes étapes qui vont permettre de modifier la surface de la silice par greffage d'un organosilane. Ensuite, nous allons vérifier l'efficacité de cette silice modifiée pour l'enlèvement de substances nuisibles. Donc, les différentes substances utilisées, les différents paramètres susceptibles d'influencer le comportement de la silice et les méthodes appliquées vont être abordés. L'appareillage utilisé afin de caractériser et quantifier les résultats obtenus va aussi être discuté dans ce chapitre.

5.2 Plan expérimental

Notre premier objectif consiste à greffer un organosilane à la surface de la silice afin de la rendre hydrophobe. Une fois cette étape réalisée, nous allons pouvoir envisager d'utiliser cette silice hydrophobe pour purifier l'eau blanche. Pour arriver à notre fin, il est important de se faire un plan de travail qui inclut les différents facteurs qui peuvent avoir un effet sur l'expérimentation.

5.2.1 Design expérimental

Lors d'une expérience, nous changeons délibérément une ou plusieurs variables afin d'observer les effets de ce changement sur la variable de réponse. Un design

expérimental est donc une procédure efficace pour des expériences planifiées. L'analyse des résultats obtenus permet de rendre des conclusions valides et objectives.

Tout d'abord, un design expérimental commence par la détermination des objectifs de l'expérience et la sélection des facteurs pour l'étude. La préparation d'un plan expérimental détaillé et le choix du design expérimental à appliquer sont essentiels avant de commencer les expériences.

Il est commun de commencer avec un modèle de type boîte noire avec plusieurs variables qui peuvent être contrôlées, par l'expérimentateur, et une ou plusieurs réponses mesurées. Les données expérimentales sont utilisées pour tirer un modèle empirique liant les variables contrôlées et les réponses. Les modèles empiriques contiennent généralement des termes de premier et second ordre.

Nous avons choisi d'appliquer trois facteurs (le pH, la température et le ratio silane/silice) dans nos expériences. Afin de réduire le nombre d'essais nous avons opté pour l'utilisation d'un design expérimental.

Le logiciel statistique *JMP version 5.0* a été utilisé pour la création de notre plan d'expériences. Le but est de déterminer si et comment les variables affectent la réponse. Nous cherchons les combinaisons de facteurs qui optimisent cette réponse. Le modèle appliqué dans notre cas est un design de réponse de surface, car il permet de maximiser ou minimiser la variable de réponse. Nous avons utilisé un design composite centré « central composite design » ou CCD. Ce modèle permet de s'adapter à un modèle quadratique. Un CCD peut être vu comme plusieurs facteurs qui peuvent changer entre des valeurs basses et élevées. Pour simplification, il suffit d'imaginer une variation des facteurs entre -1 et 1 . Un CCD se compose de points aux coins d'une unité de cube, de points étoiles le long des axes et à l'extérieur du cube et de points centraux situés à l'origine (figure 5.1) (58).

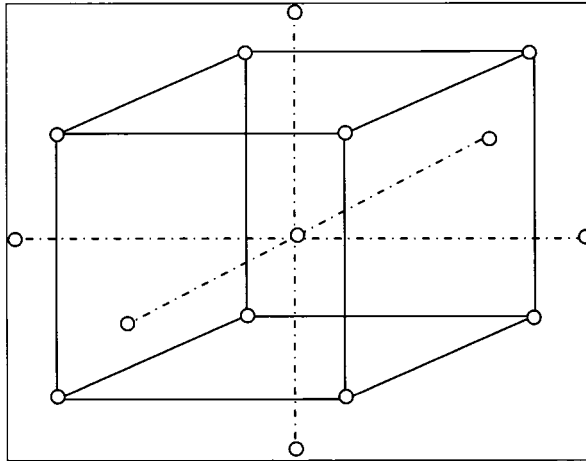


Figure 5.1 Illustration d'un CCD.

Le fait d'inclure plusieurs répétitions du point central permet une évaluation de l'erreur expérimentale et permet de vérifier si notre modèle peut être adapté.

Le modèle à la forme quadratique est préféré parce qu'il permet avec assez de simplicité de déterminer les points optimaux à l'intérieur d'une région sélectionnée. L'équation représentant la variation de la réponse contient des termes linéaires et quadratiques (voir équation 5.1).

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 \quad \text{Équation 5.1}$$

Ce type de plan expérimental permet d'évaluer l'espace expérimental sur cinq niveaux distincts, mais ce ne sont pas toutes les combinaisons de ces niveaux qui vont apparaître dans la création de notre modèle.

5.2.2 Structure du plan expérimental

Comme mentionné ci-dessus, notre modèle comporte trois facteurs : le pH, la température et le ratio silane/silice. Ceux-ci vont être analysés en fonction d'une seule réponse : le taux de greffage du greffon silane. Après l'entrée de ces différentes données dans le

logiciel, celui-ci nous donne une série de 23 expériences à réaliser. Neuf de ces expériences sont une répétition du point central. Le tableau 5.1 présente un exemple d'un design expérimental tiré du logiciel JMP.

Tableau 5.1 Exemple d'un design expérimental

| Pattern | Température | pH | Ratio silane/silice | Réponse |
|---------|-------------|------|---------------------|---------|
| a00 | 16,64 | 6 | 25 | • |
| 0A0 | 50 | 7,67 | 25 | • |
| 000 | 50 | 6 | 25 | • |
| + - + | 70 | 5 | 30 | • |
| - + - | 30 | 7 | 20 | • |

Dans le tableau ci-dessus, nous pouvons remarquer la présence de 5 colonnes distinctes. La première colonne a pour nom « pattern », les trois suivantes sont pour nos facteurs et la dernière sert à l'entrée des résultats obtenus (la réponse). Si on considère que la variation des facteurs se fait entre -1 et 1, la colonne pattern prend la signification indiquée dans le tableau 5.2.

Tableau 5.2 Code du logiciel JMP

| Code | Équivalence |
|------|-------------|
| - | -1 |
| + | 1 |
| 0 | 0 |
| a | -1,68 |
| A | 1,68 |

L'ordre des 23 expériences a été déterminé aléatoirement par le logiciel ce qui diminue les effets des facteurs qui ne sont pas inclus dans l'étude.

5.3 Composés utilisés

Une description sommaire des principaux composés utilisés lors de nos expériences va suivre ci-dessous

5.3.1 Silice colloïdale

La silice colloïdale (silica fumed) provient de chez Aldrich [No CAS 112945-52-5]. Cette poudre de silice a comme principales caractéristiques d'avoir une surface spécifique de $200 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$ et une densité de $2,2 \text{ g/mL}$.

5.3.2 Organosilanes

Nous avons utilisé deux silanes différents pour modifier la surface de la silice. Le premier silane utilisé est le 3-aminopropyltriéthoxysilane. Il provient de chez Aldrich [No CAS 919-30-2] et sa pureté est de 99%. Il possède une masse molaire $221,37 \text{ g/mol}$ et sa masse volumique est de $0,949 \text{ g/mL}$. Sa structure moléculaire est illustrée à la figure 5.2 :

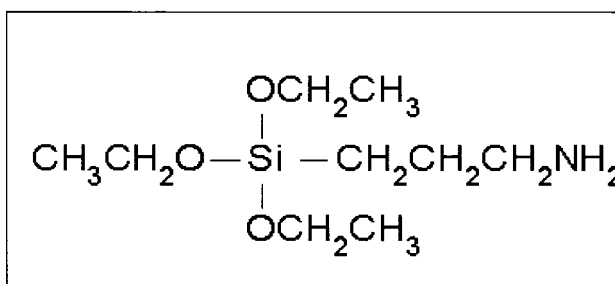


Figure 5.2 Structure moléculaire du 3-aminopropyltriéthoxysilane.

L'autre organosilane est le phényltriméthoxysilane. Il provient également de chez Aldrich [No CAS 2996-92-1] et sa pureté est de 97%. Sa structure est représentée à la

figure 5.3. Sa masse molaire est de 198,30 g/mol et sa masse volumique est de 1,062 g/mL.

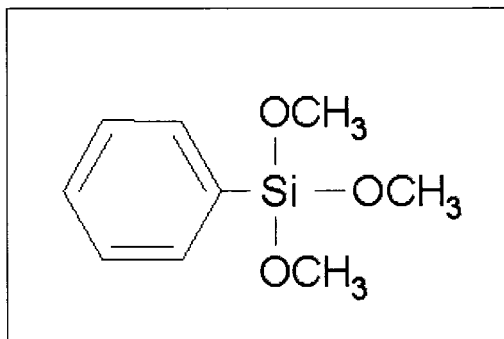


Figure 5.3 Structure moléculaire du phényltriméthoxysilane.

Ces deux greffons ont été considérés pour le greffage de nos silices parce qu'on savait qu'ils pouvaient modifier la surface de la silice. Le 3-aminopropyltriéthoxysilane a été utilisé, car il possède une fonction amine qui catalyse le greffage covalent du silane avec la surface. Le phényltriméthoxysilane, lui, ne possède pas de groupement réactif acide ou basique. Donc, il est intéressant de faire la comparaison de ces deux greffons au niveau de l'adsorption.

5.3.3 Acides gras et résineux

L'acide résineux utilisé est l'acide abiétique et provient de Anachemia Chemicals. L'acide gras utilisé est l'acide oléique et provient de EM SCIENCE [No CAS 143-19-1]. Il possède une masse molaire de 304,45 g/mol. Ces deux acides sont des composés très présents dans les eaux blanches et c'est pour cette raison que nous avons décidé de les prendre comme substances modèles.

5.4 Préparation des solutions

Une solution mère de silice colloïdale est préparée à une concentration en masse de 2% par l'ajout d'eau déminéralisée.

Les solutions mères des acides gras et résineux sont préparées à une concentration de 10000 ppm. La dissolution de ces produits se fait avec de l'eau déminéralisée dans laquelle une base (NaOH 0,1 N) est ajoutée.

5.5 Protocole expérimental pour modifier la surface de la silice par greffage d'un organosilane

La figure 5.4 présente le montage ayant permis d'effectuer le greffage à la surface des silices.

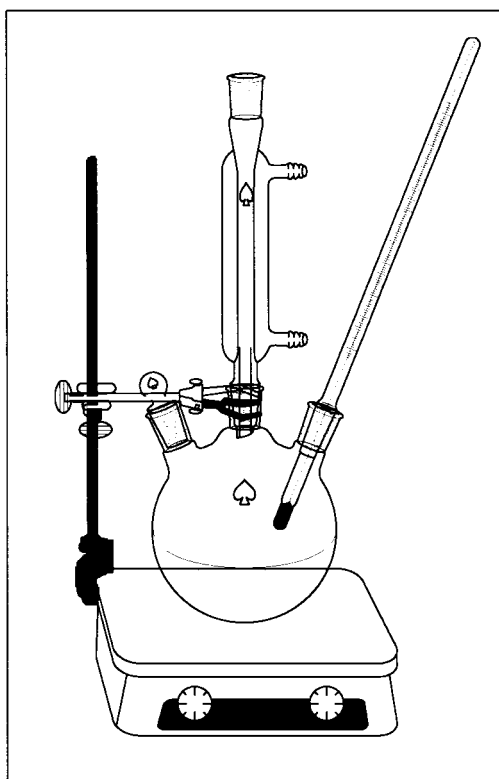


Figure 5.4 Montage expérimental utilisé pour le greffage des silices.

Tout d'abord, avant de commencer notre série de 23 expériences, on veut trouver quelle méthode de séparation va être la plus efficace entre la centrifugation et la filtration. Un bilan de matière est effectué afin d'arrêter notre choix sur l'une des deux méthodes. Ensuite, nous avons décidé de fixer notre temps de greffage pour les différents essais,

grâce à des mesures prises sur le COT et l'appareil potentiel zêta. Une fois ces décisions prises, nous sommes prêts à commencer les expériences du plan de travail. Nous avons choisi de commencer nos modifications avec le greffon 3-aminopropyltriéthoxysilane. Pour la structure du plan expérimental, trois valeurs sont attribuées à chaque facteur. La température des synthèses peut être 30°C, 50°C ou 70°C. Le pH est soit 5, 6 ou 7, alors que le ratio en poids silane/silice peut être de 5, 7,5 et 10 %. Les 23 expériences sont donc réalisées dans l'ordre établi par le logiciel. Une quantité de 50 mL, de la solution mère de silice (2%), est utilisée pour chaque essai. La température et l'agitation sont maintenues à l'aide d'une plaque chauffante. Le pH est ajusté au moyen de solution de NaOH ou HCl. Une fois le greffage complété, on veut séparer le greffon non réagi de la silice modifiée. On procède alors à une centrifugation afin d'arriver à notre but. On répète trois autre fois cette étape pour être bien sûr d'avoir enlevé le greffon non réagi. La silice est récupérée et séchée dans une étuve à une température de 110°C pendant 24 heures. La silice est ensuite broyée et analysée à l'aide d'un appareil de mesure du carbone organique total (COT) afin de trouver la teneur en carbone totale. Ce carbone va être attribué au greffon et ainsi, on peut déterminer la quantité de 3-aminopropyltriéthoxysilane greffée à la surface de la silice et le rendement de greffage. Si après analyse des résultats, une valeur optimale de greffage n'est pas atteinte, une autre série d'expériences va être faite en augmentant seulement les valeurs du ratio silane/silice. Il est important de noter que trois mesures pour chaque essai sont prises afin d'établir la précision de mesure. Une partie de la silice broyée va aussi servir à la prise d'un spectre infrarouge (IR). On dissout une petite quantité de silice modifiée avec du tétrachlorure de carbone (CCl₄) et on place quelques gouttes dans la cellule et on lance l'analyse. On obtient alors un spectre de pourcentage de transmittance en fonction de la longueur d'onde. On doit cependant s'assurer d'avoir fait un blanc avant avec le solvant (CCl₄) seul afin d'obtenir un spectre IR représentatif. L'infrarouge sans nous permettre de quantifier, nous permet néanmoins de s'assurer d'avoir modifié la surface de la silice. Finalement, le caractère hydrophobe de la silice modifiée est vérifié par la mesure d'angle de contact à l'aide un tensiomètre.

Le même principe a été appliqué à l'autre greffon le phényltriméthoxysilane. La seule différence est qu'aucune mesure n'a été effectuée avec le potentiel zêta par manque de groupements chargés et que le spectre IR se mesure par dispersion dans une pastille de bromure de potassium (KBr).

Puisque plusieurs expériences de greffage sont réalisées dans notre étude, voici un exemple d'une séquence typique pour réaliser un greffage.

- Prendre un volume de 50 mL de la solution mère de silice à 2 % en poids et la déposer dans un ballon
- Ajuster le pH de la solution
- Mettre la solution sous agitation
- Ajuster la température
- Introduire la bonne quantité de greffon à la solution (le ratio silane/silice)
- Laisser réagir (temps de greffage déterminé)
- Centrifuger la solution de silice
- Récupérer la silice
- Sécher la silice à 110°C dans une étuve pendant 24 heures
- Broyer la silice
- Analyse au COT, spectroscopie infrarouge et tensiomètre

5.6 Protocole expérimental de l'application de la silice modifiée pour l'adsorption d'acides gras et résineux.

De nos 23 expériences, nous allons choisir celle qui a permis le taux de greffage maximum.

Dans un premier temps, on prépare une solution mère avec la silice modifiée. La concentration est connue (0,9%) et maintenue constante pour tous les essais. Ensuite, on prépare les solutions des contaminants (acides abiétique et oléique). Des quantités variées des solutions mères de 10000 ppm sont prises et ajustées à un pH de 9,0. L'étude tient compte aussi de la force ionique. Donc, les adsorptions se font à trois forces ioniques différentes (10^{-1} , 10^{-2} et 10^{-3} M) avec le sel NaCl. Une fois ces solutions faites, on ajoute une certaine quantité de la solution mère de silice (même pH et force ionique) et on laisse agiter ces mélanges pendant 24 heures afin que les contaminants s'adsorbent à la surface des silices. Ces essais d'adsorptions se font dans des béchers et le volume final de chaque essai est maintenu constant, soit de 40 mL. Il est important de noter que lorsque de l'eau est ajoutée à ces mélanges, celle-ci doit être préalablement ajustée au pH et à la force ionique de l'expérience réalisée. De plus, l'ordre d'ajout des produits est important afin de ne pas entraîner une variation dans nos valeurs d'adsorption. La silice est alors toujours ajoutée en dernier.

Après le temps d'adsorption atteint, les échantillons sont filtrés afin de séparer la silice et le contaminant adsorbé à sa surface, du contaminant restant en excès et non adsorbé. Les solides sont récupérés et séchés dans une étuve à une température de 110°C pendant 24 heures. La silice est ensuite broyée et analysée au COT afin de trouver la teneur en carbone totale. Ce carbone va être attribué au greffon et au produit adsorbé. On peut déterminer la quantité du contaminant adsorbé parce qu'on connaît la quantité de carbone associée au greffon (calculé à l'étape précédente). Il suffit de soustraire à la quantité de carbone totale, la quantité de carbone relié au greffon et on obtient directement la quantité de carbone du contaminant. À partir de cette information, on transforme la quantité de carbone en quantité de contaminant. Il est important de noter que trois mesures pour chaque essai sont prises afin de s'assurer une répétitivité.

Les données expérimentales recueillies sont alors exprimées en termes d'isothermes d'adsorption. La quantité de contaminant adsorbée, par unité de surface de silice, est tracée en fonction de la quantité de contaminant ajoutée par unité de surface de silice. Les courbes typiques d'isothermes d'adsorption possèdent une section ascendante puis

vont atteindre un plateau. Ce plateau correspond à la quantité maximale de contaminant pouvant être adsorbée par unité de surface de silice.

Cette démarche est identique pour les deux types de contaminants modèles utilisés dans nos expérimentations.

Voici un exemple de séquence typique pour effectuer une adsorption sur les silices modifiées.

- Prendre la quantité requise des solutions de contaminants à partir des solutions mères.
- Ajuster le pH à 9
- Mettre la solution sous agitation
- Ajuster la force ionique
- Ajouter à cette solution, la quantité requise de solution de silice modifiée (0,9%)
- Laisser un temps d'adsorption de 24 heures
- Filtrer le mélange
- Récupérer la silice
- Sécher la silice à 110°C dans une étuve pendant 24 heures
- Broyer la silice
- Analyse au COT
- Tracer les isothermes d'adsorption

Finalement, le travail que l'on veut réaliser dans cette étude peut se résumer au schéma de la figure 5.5.

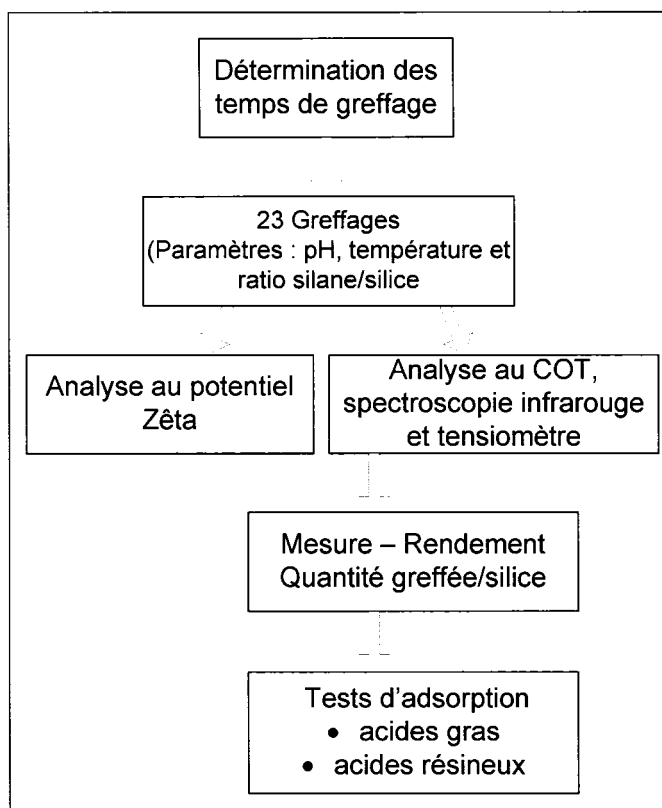


Figure 5.5 Schéma des différentes étapes à accomplir dans notre étude.

5.7 Les appareils utilisés

Lors de nos expériences, nous avons utilisé des appareils afin d'obtenir des résultats quantitatifs ou qualitatifs du travail réalisé. Ce sont ces résultats qui nous permettent de juger du succès de nos expérimentations. Alors, il semble intéressant de faire une brève description des différentes techniques utilisées.

5.7.1 Teneur en carbone organique total (COT)

5.7.1.1 Théorie

Dans bien des industries, l'importance de mesurer la Teneur Totale en Carbone Organique (COT) est un fait reconnu et dans certains cas, la valeur de COT mesurée est

un paramètre indispensable à la certification d'un processus ou à la vérification des performances d'un système (59).

La mesure du carbone total d'échantillons solides est réalisée à l'aide d'une oxydation à haute température. L'appareil utilisé dans notre étude est un Rosemount/Dorhrmann model 183 TOC Boat System. L'oxydation se réalise à haute température (800-850°C) et sous un flux d'oxygène. On mesure par un détecteur infrarouge non dispersif (NDIR) le CO_2 (g) formé par oxydation totale du carbone contenu dans l'échantillon (60). Le COT est un appareil vraiment utile, car il permet l'analyse de solides de très petites tailles et de faibles poids.

La mesure du carbone total d'échantillons liquides peut aussi être réalisée avec l'aide d'un Rosemount/Dorhrmann DC-190. Celui-ci est composé d'un tube vertical de combustion en quartz qui supporte le catalyseur de platine. Un flot d'oxygène en continu est maintenu lors de la prise de mesure.

Le principe de fonctionnement de l'appareil consiste en une combustion à basse température (680°C) effectuée dans un catalyseur qui permet de promouvoir la réaction d'oxydation de la matière organique en gaz carbonique. La combustion à basse température offre l'avantage de pouvoir analyser des échantillons ayant des matrices complexes, comme l'eau de mer qui contient des grandes quantités de sels (61).

5.7.1.2 Procédure

L'analyse du carbone sur nos silices est effectuée en broyant celles-ci afin d'avoir une taille le plus homogène possible des particules. Ensuite, on place notre échantillon dans un petit bateau en platine. Par la suite, celui-ci est inséré dans une fournaise à haute température afin de dégrader la matière organique en bioxyde de carbone. Le gaz carbonique (CO_2) produit est acheminé vers le détecteur à infrarouge. Le détecteur est ajusté à la longueur d'onde d'absorption du CO_2 dans l'infrarouge. Un système informatisé calcule et affiche la concentration du carbone total présent dans l'échantillon (62).

Avant de procéder à la prise de mesure, nous devons procéder à l'étalonnage de l'appareil. Nous injectons un volume fixe (80 µL) d'une solution de concentration en carbone connu sur de la laine de quartz préalablement placée dans le bateau de platine. Cette concentration va devenir notre point de référence. Nous allons devoir trouver la quantité de solide à ajouter pour atteindre cette valeur cible. Pour que nos mesures soient significatives, elles doivent être à $\pm 20\%$ de la concentration de référence.

La solution de calibration est fabriquée avec du KHP (No CAS 877-24-7) dissous dans de l'eau pure et dans l'acide phosphorique (H₃PO₄ 0,1%). L'équation 5.2 permet de déterminer la quantité de KHP à ajouter pour faire 100 mL d'une solution standard à une concentration de 10000 ppm de carbone.

$$g \text{ composé} = \frac{m_w \times \%C}{N \times 12,01} \quad \text{Équation 5.2}$$

m_w = masse moléculaire du composé (KHP)

$\%C$ = la concentration du standard en % de carbone

N = nombre d'atomes de carbone par molécule

12,01 = poids atomique du carbone

La même procédure est applicable pour les échantillons liquides, sauf qu'ils sont directement introduits dans le tube de combustion à l'aide d'une seringue.

La figure 5.6 est une image de l'appareil COT utilisé pour nos expériences.

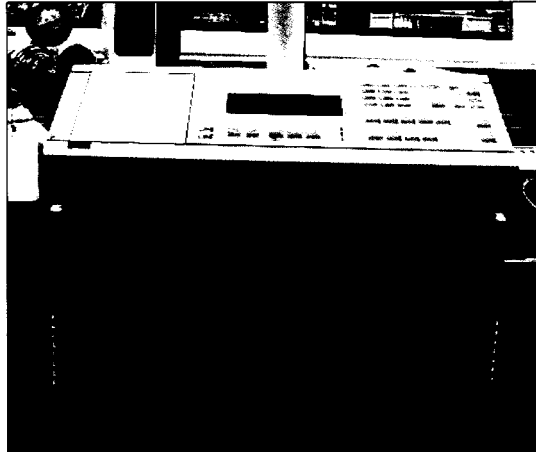


Figure 5.6 L'appareil COT.

5.7.2 Potentiel zêta

5.7.2.1 Théorie

Le potentiel zêta mesure l'importance de la répulsion ou de l'attraction entre les particules. Il donne une description détaillée du mécanisme de la dispersion et constitue un élément essentiel dans le contrôle de la dispersion électrostatique (63).

Quand des particules, comme la silice colloïdale, sont dispersées dans de l'eau, la surface de ces particules se retrouve soumise à une charge électrique. L'origine de ces charges peut être (64) :

- Des groupes ionisables à la surface des particules (-COOH, -SO₃H, -SiOH etc.)
- Substitution isomorphe dans une structure cristalline
- Adsorption d'ion à l'interface

Lorsqu'une charge apparaît à la surface d'une particule, c'est toute la distribution ionique dans la région interfaciale entre la particule et le liquide qui est affectée. Alors,

quand une surface chargée est immergée dans une solution contenant des ions, une double couche électrique est formée (64).

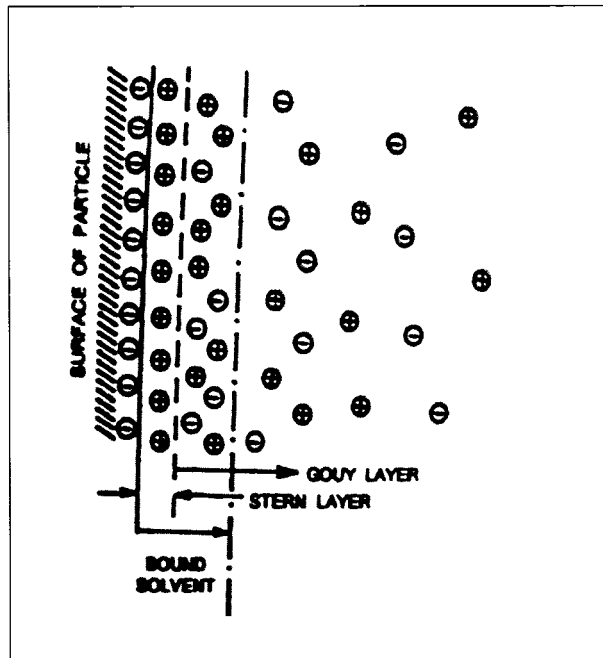


Figure 5.7 Double couche électrique.

Selon la figure 5.7, on remarque que la surface chargée négativement de la particule attire les ions chargés positivement (contrions) et repousse les ions de même charge (co-ions). La concentration des contrions est maintenant plus grande près de la surface. Chaque particule possède donc sa double couche électrique.

- La première couche est appelée la couche de Stern. Elle est le plus près de la surface de la particule. Les ions situés dans cette couche y sont fortement retenus à cause de l'attraction électrostatique.
- La deuxième couche est appelée la couche diffuse ou la couche de Gouy. Les forces électriques vont servir encore à déterminer la distribution ionique. Mais, il faut aussi tenir compte des mouvements thermiques aléatoires.

Il peut être intéressant de mentionner que la deuxième couche n'adhère pas à la particule, mais forme un nuage autour d'elle, s'estompe et devient nulle à une certaine distance de la particule. Dans un champ électrique, ces ions, de signe contraire à celui de la particule, sont attirés par cette dernière, mais sont attirés également par le pôle opposé. Cette couche freine donc le mouvement électrophorétique (migration de particules colloïdales à l'intérieur de la solution, sous l'effet d'un champ électrique) (65).

Il existe aussi un plan de glissement dans le concept de la double couche. Celui-ci se situe à la surface extérieure de la deuxième couche. Lorsque la particule bouge dans le milieu (mouvement Brownien), on considère que les couches restent stables. Donc, les particules interagissent surtout entre elles au niveau du plan de glissement. Alors, le potentiel zêta va être mesuré au plan de glissement. Une caractéristique intéressante du potentiel zêta est qu'il peut varier selon l'environnement dans lequel se trouve la particule. Lorsque la mesure du potentiel zêta obtenue est basse, on s'approche d'une aggrégation de nos particules et lorsque celui-ci est élevé, on obtient une certaine stabilité de nos dispersions.

5.7.2.2 Procédure

Nous avons utilisé pour effectuer nos mesures de potentiels zêta l'appareil « Malvern Zetasizer ZS ».

Cet appareil comporte un laser qui fournit une source lumineuse. Ce laser passe par le centre de la cellule où se trouve notre échantillon. Un champ électrique est ensuite appliqué à la cellule, ce qui provoque le déplacement des particules. La vitesse de ces particules va avoir un effet sur l'intensité de la lumière. Un spectre de fréquence est alors produit et c'est grâce à celui-ci que la mobilité électrophorétique est déterminée. Avec cette information, le potentiel zêta est mesuré.

La prise de mesure est simple, il suffit de placer la solution à analyser dans une cellule (figure 5.8) et de placer celle-ci dans l'appareil. On part l'analyse et le logiciel nous calcule directement le potentiel zêta. Il effectue trois mesures sur chaque échantillon.

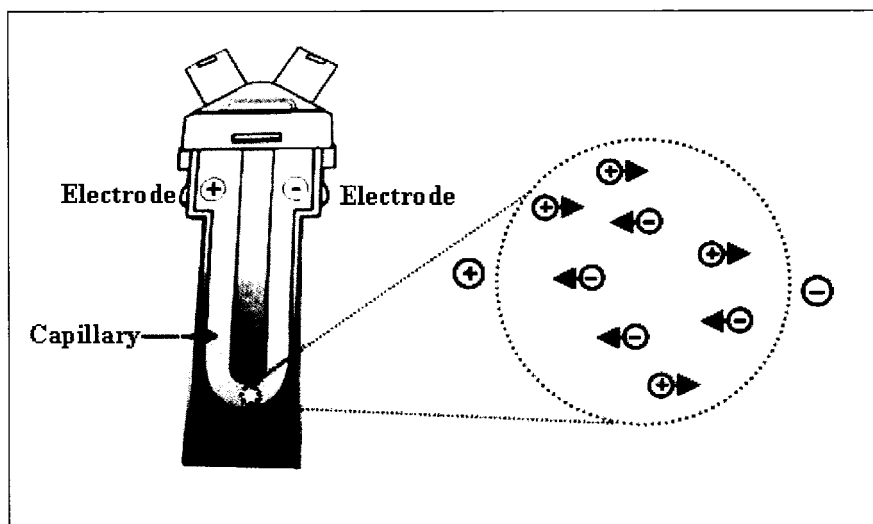


Figure 5.8 Cellule pour la mesure du potentiel zêta.

5.7.3 Tensiomètre Kruss

Le tensiomètre Krüss K12 est utilisé afin de déterminer l'angle de contact (hydrophobicité) de nos poudres de silice. Les silices qui ont subi une modification de leur surface doivent montrer un angle différent de la silice non-traitée.

Les angles de contact sont calculés par des mesures d'absorption par la méthode de Washburn. On utilise des mesures d'absorption pour déterminer l'énergie de surface des échantillons. On remplit de poudre de silice un tube en verre qui est muni d'un verre fritté à sa base. On l'accroche à une balance et on vérifie que tous les paramètres de l'appareil sont bien réglés. On lance l'analyse et dès que le liquide entre en contact avec le bord inférieur du tube de verre, on enregistre la vitesse à laquelle le liquide monte dans la colonne de poudre. En fait, on mesure le poids en fonction du temps. Le contrôle d'un paramètre est extrêmement important dans cette expérience. La procédure de remplissage est la plus importante opération de la méthode (66). On doit s'assurer le plus possible de remplir et compacter notre tube avec la silice de façon semblable pour chaque essai afin d'obtenir des résultats reproductibles et significatifs. La figure 5.9 présente le schéma d'une mesure d'absorption par le tensiomètre (67).

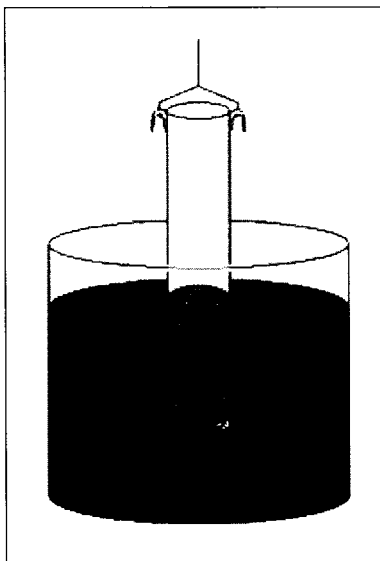


Figure 5.9 Schéma d'une mesure d'absorption.

Avec la série de mesures recueillies, on tire un graphique de la masse au carré en fonction du temps. De ce graphique, on tire la pente de la partie linéaire seulement. Les premières mesures se font sur de la silice non modifiée et avec comme liquide de l'hexane. L'hexane est un liquide non polaire qui permet un mouillage total de la surface des particules étudiées. L'utilisation d'un liquide permettant un mouillage total a comme caractéristique d'avoir un angle de contact assumé à zéro. Ce qui permet de calculer le facteur « c » dans l'équation de Washburn (voir équation 5.3).

$$w^2 = c \frac{\rho^2 \gamma_L \cos \theta}{\eta} t \quad \text{Équation 5.3}$$

où

w^2 = masse dans le cylindre (porte-échantillon) (kg)

c = facteur géométrique (m⁵)

ρ = densité du liquide (kg/m³)

γ_L = tension de surface du liquide (mN/m)

| | | |
|----------|---|--|
| θ | = | angle de contact ($^{\circ}$) |
| η | = | viscosité du liquide (mN.s/m^2) |
| t | = | temps (s) |

Une fois que ce facteur est déterminé, il va rester fixe pour le reste des expérimentations effectués avec un autre liquide (dans notre cas, il s'agit de l'eau). Le même principe est appliqué pour les essais avec la silice et l'eau. On prend la pente et on tient compte du facteur « c » déterminé préalablement. On entre ces deux valeurs dans l'équation de Washburn et on détermine immédiatement l'angle de contact des substances.

5.7.4 Spectroscopie infrarouge IR

La spectroscopie infrarouge est surtout utile pour faire une analyse qualitative d'une molécule. La région entre 4000 et 400 cm^{-1} est la plus utile pour effectuer la caractérisation de composés organiques. L'absorption du rayonnement IR par les composés organiques correspond à deux types principaux de vibrations atomiques (68):

- vibrations d'élongation
- vibrations de déformation angulaire

Alors, il peut exister plusieurs modes de vibrations pour un groupe d'atomes donné. Une fréquence est reliée à chacun de ces modes de vibrations. Cependant, seuls les mouvements qui entraînent une variation du moment dipolaire électrique vont pouvoir générer des bandes d'absorption IR.

5.7.4.1 Procédure

Les spectres IR des silices modifiées ou non ont été effectués sur un système 2000 FT-IR de Perkin Elmer.

Pour la silice non traitée et celle traitée avec le 3-aminopropyltriéthoxysilane, les spectres IR sont pris en dispersant une faible quantité de silice dans du tétrachlorure de carbone (CCl_4). Une petite quantité de ce mélange est placée dans une cellule adaptée à ce genre de solvant. Pour la silice traitée avec le phényltriméthoxysilane, le spectre IR est obtenu par dispersion d'une petite quantité de silice dans du KBr. Les spectres IR sont tirés du logiciel spectrum v3.02.

Chapitre 6 - Résultats

Premièrement, nous avons évalué quelle méthode entre la filtration et la centrifugation permet une meilleure séparation du greffon liquide de la silice. Ensuite, trois paramètres (pH, température et ratio silane/silice) seront évalués lors du greffage de l'organosilane sur la surface des silices colloïdales. La combinaison des trois facteurs permettant le meilleur taux de greffage sera retenue afin de l'utiliser pour faire les tests d'adsorption. Cependant, avant de procéder aux tests d'adsorption, il est nécessaire de caractériser la surface de la silice afin de s'assurer que celle-ci ait bien subi une modification. Une fois cette étape complétée, des tests d'adsorption sur deux substances modèles présentes dans l'eau blanche seront effectués. Le tracé d'isothermes d'adsorption permettra d'évaluer la quantité optimale adsorbée par rapport à une certaine quantité de silice modifiée ajoutée. La force ionique sera un facteur observé lors des tests d'adsorption.

Cette démarche est appliquée sur deux greffons différents (le 3-aminopropyltriéthoxysilane et le phényltriméthoxysilane). Ainsi, après l'évaluation de nos résultats, nous allons être en mesure de déterminer lequel de ces deux produits permet une meilleure élimination des contaminants de l'eau blanche.

La section résultat sera divisée en trois parties, la première concerne le greffon 3-aminopropyltriéthoxysilane, la deuxième concerne le greffon phényltriméthoxysilane et la troisième est une comparaison entre les deux greffons utilisés dans cette étude.

6.1 Greffage et adsorption à partir du greffon 3-aminopropyltriéthoxysilane

Cette première partie de l'étude concerne uniquement les expériences effectuées avec le greffon 3-aminopropyltriéthoxysilane. Elle vise à déterminer l'efficacité de ce greffon à modifier la surface des silices colloïdales pour ensuite permettre l'élimination de contaminants modèles de l'eau blanche.

6.1.1 Modification du caractère acido-basique de la surface de la silice

Avant de débiter les nombreux greffages sur la silice colloïdale, on se devait de vérifier si on était capable de modifier la surface de cette dernière. On a tout d'abord décidé de vérifier le caractère acido-basique de la surface de la silice. Selon Persello et al. (69), le greffage de silanes fonctionnalisés sur la surface d'un minéral permet de modifier de façon permanente le caractère polaire ou acido-basique de la surface. Il suffit pour cela de choisir le groupe actif adéquat : $-NH_3$ pour rendre la surface « basique », $-Cl$ pour rendre la surface « acide », $-CH_3$ pour rendre la surface non polaire.

Donc, le 3-aminopropyltriéthoxysilane, qui nous sert de premier modificateur, montre une fonction amine dans sa structure moléculaire. Il est alors possible d'évaluer le caractère acido-basique de la surface de la silice modifiée à l'aide de mesure de potentiel zêta.

L'évaluation s'effectue seulement sur un greffage de silice dans des conditions établies. Une masse de 50 g de solution de silice à 2 %, mise à pH 6 et température de 50°C à laquelle on ajoute 7,5 % de silane par rapport à la silice, sert pour le greffage. Un temps de greffage d'une heure est alloué.

Une fois le greffage effectué, des quantités de 2,5 g de la solution sont diluées dans de l'eau déminéralisée afin d'obtenir une concentration d'environ 0,1 %, concentration à laquelle il est possible de prendre des mesures sur l'appareil. Les différentes solutions sont ajustées à différents pH (entre 3-12) à l'aide de solutions de HCl et de NaOH. La figure 6.1 permet d'évaluer le caractère acido-basique de la surface de silice modifiée.

Cette figure nous permet de constater qu'il y a bien modification à la surface de la silice. On remarque avec évidence qu'il y a déplacement du point de charge nulle de la silice après greffage. Le point de charge nulle (PZC) est atteint lorsque la charge électrique est nulle à un pH donné. Ce point permet de quantifier le caractère acido-basique des particules. Un caractère acide est atteint pour les $PZC < 7$ et un caractère basique pour les $PZC > 7$.

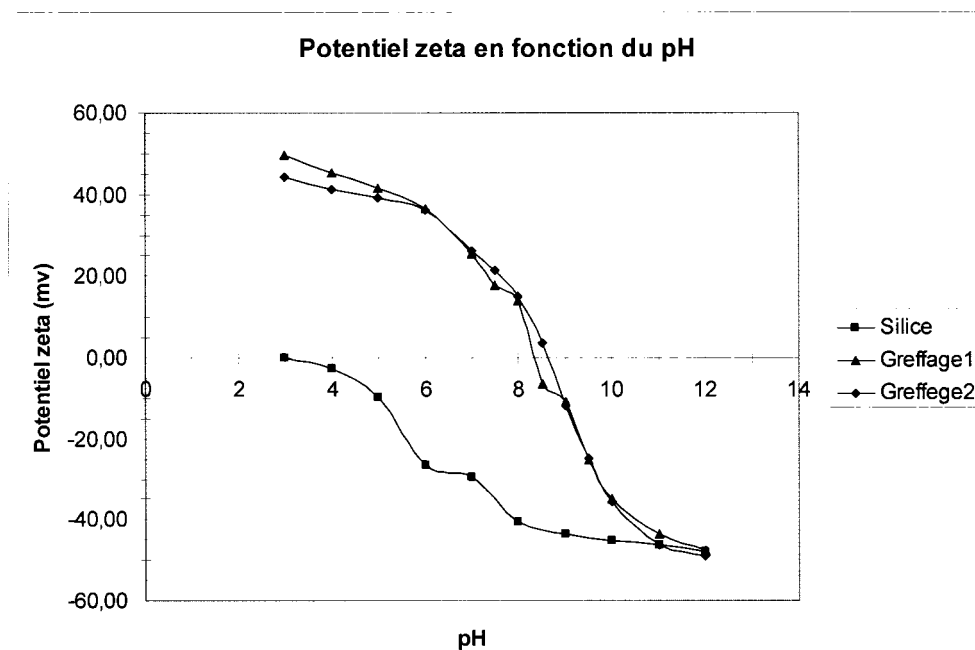


Figure 6.1 Effet du greffage sur la variation du potentiel zêta d'une silice en fonction du pH.

Pour les essais avec le 3-aminopropyltriéthoxysilane, on remarque que le point de charge nulle de la silice se déplace de la valeur d'environ 3 à une valeur approximative de 8,5. Ce déplacement est logique puisque le groupement actif dans le greffon est une amine et donc possède un caractère basique. Ce qui confère le caractère basique des amines, c'est la paire électronique libre sur l'atome d'azote. Celle-ci est beaucoup plus disponible vis-à-vis la protonation, ce qui entraîne un caractère plutôt basique des amines. Enfin, ce déplacement du potentiel zêta en fonction du pH pour la silice traitée avec le 3-aminopropyltriéthoxysilane est dû à l'ionisation des groupes amines.

Cette première étape dans notre expérimentation nous permettait de nous assurer qu'on était bien capable de modifier la surface de notre silice colloïdale. De plus, afin de s'assurer de la validité de cette modification, nous avons effectué un autre greffage dans les mêmes conditions et revérifié le caractère acido-basique. Un résultat similaire est obtenu comme on peut l'observer sur la figure 6.1.

Maintenant qu'on sait que l'on est capable de modifier la chimie de surface de la silice, on est passé à une autre étape importante : la méthode de séparation de la silice du greffon.

6.1.2 Méthode de séparation de la silice du greffon

Puisque nos analyses sur le greffage se feront avec l'appareil COT, il devient important de trouver une méthode adéquate et efficace permettant la séparation de la silice du greffon. Sans une séparation adéquate, une certaine quantité du greffon peut rester emprisonnée à l'intérieur ou à la surface de la silice, ce qui faussera les mesures effectuées avec le COT. Une surévaluation du taux de greffage sera faite, car l'appareil COT mesure la teneur en carbone organique totale. Alors, si du greffon supplémentaire reste avec la silice, sans être greffé, le surplus de carbone présent à cause de l'excès du greffon sera détecté par l'appareil. Il faut donc être très rigoureux et bien s'assurer d'éliminer le greffon non réagi afin d'obtenir des résultats significatifs et répétitifs.

Pour effectuer la séparation du greffon non réagi de la silice, deux méthodes ont été envisagées. Il s'agit de la méthode de filtration et de centrifugation. Pour déterminer laquelle de ces deux méthodes sera appliquée, nous avons effectué un bilan de matière sur l'ensemble des opérations du greffage. La méthode nous permettant de retracer la plus grande quantité de carbone sera celle adoptée pour les expériences futures.

Afin de bien s'assurer des résultats obtenus, trois essais sont faits pour chaque méthode. Ainsi, trois essais seront effectués avec la centrifugeuse et trois pour la filtration.

Avant de procéder à la séparation, il faut préparer les échantillons. Six greffages sont nécessaires afin de réaliser les six essais. Les greffages sont effectués dans les mêmes conditions. Ces conditions sont présentées dans le tableau 6.1.

Tableau 6.1 Conditions de greffage pour les échantillons servant à la détermination de la méthode.

| Conditions de greffage | Valeurs |
|--|---------|
| Masse de solution de silice (2%) ajoutée (g) | 50,0 |
| Temp. (°C) | 50 |
| Temps de réaction (min) | 60 |
| Ratio silane/silice (%) | 7,5 |
| Volume de greffon ajouté (μL) | 80 |

Maintenant, débutons par l'analyse des essais effectués sur la centrifugeuse. Nous faisons notre bilan de matière en fonction de la masse de 3-aminopropyltriéthoxysilane. On sait que l'on injecte 80 μL de greffon pour chaque greffage. En sachant la densité du greffon, on trouve facilement la masse de greffon injectée au départ. L'équation 6.1 montre comment obtenir la masse de greffon en mg.

$$\text{mg de greffon} = \text{Volume de greffon} \times \text{densité greffon} \quad \text{Équation 6.1}$$

Alors, un volume de 80 μL correspond à une masse de 75,9 mg de greffon. Afin de valider cette valeur théorique, nous avons fait un essai sur le COT. Nous avons pris 80 μL de greffon que nous avons mélangé avec de l'eau déminéralisée. Nous avons ensuite pris 200 μL de cette solution que nous avons analysée au COT. Cet essai a été répété deux autres fois dans le but d'obtenir une valeur expérimentale moyenne représentative, de la quantité de greffon présent dans 80 μL. Le tableau 6.2 montre les résultats obtenus.

Tableau 6.2 Détermination expérimentale du nombre de mg de greffon dans un volume précis de greffon.

| Résultats COT (ppm) | mg de greffon pour 200 μ L | mg de greffon pour solution entière |
|-------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| 105,6 | 0,043 | 75,4 |
| 103,4 | 0,042 | 73,8 |
| 106,4 | 0,043 | 76,0 |
| Valeurs moyennes | | |
| 105,1 | 0,043 | 75,1 |

On observe que la valeur théorique de 75,9 mg de greffon est très proche de la valeur expérimentale trouvée de 75,1 mg de greffon. Alors, la bonne teneur du greffon dans la bouteille est respectée par le commerçant. La suite des expériences effectuées va tenir compte de la valeur expérimentale trouvée (75,1 mg de greffon).

Pour en revenir à nos essais effectués sur la centrifugeuse. Le premier essai sur la centrifugeuse est effectué sur 19,89 g de solutions de silice à une vitesse de 10 000 rpm. Pour une masse de 19,89 g de solution de silice, on doit retrouver une quantité de 29,9 mg de greffon. Une certaine quantité de ce greffon va se retrouver fixée à la silice et une autre partie dans le surnageant. L'eau servant à effectuer les centrifugations devra être récupérée et analysée au COT afin de déterminer sa teneur en greffon. La silice sera aussi récupérée et analysée avec le COT après avoir été séchée à l'étuve. Une série de quatre lavages est effectuée pour le premier essai à la centrifuge. Les quatre surnageants sont conservés et mélangés ensemble pour ensuite être analysés au COT. Trois mesures sont prises afin d'obtenir un résultat significatif. Les tableaux 6.3 et 6.4 montrent les résultats pour la partie surnageant et la partie solide (silice).

Tableau 6.3 Détermination du nombre de mg de greffon dans la partie surnageante du premier essai à la centrifuge.

| Résultats COT (ppm) | mg de greffon pour 200 μ L | mg de greffon solution entière |
|-------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 150,0 | 0,061 | 21,8 |
| 142,6 | 0,058 | 20,7 |
| 147,0 | 0,060 | 21,4 |
| Valeurs moyennes | | |
| 146,5 | 0,060 | 21,3 |

Tableau 6.4 Détermination du nombre de mg de greffon sur la silice.

| Masse de carbone/masse échant. (μ g/g) | mg de greffon sur silice |
|---|--------------------------|
| 10575 | 8,7 |
| 10319 | 8,5 |
| 10284 | 8,4 |
| Valeurs moyennes | |
| 10393 | 8,5 |

À partir des résultats obtenus, on constate que l'on retrouve une quantité de 21,3 mg de greffon non réagi dans la partie surnageante et une quantité de 8,5 mg de greffon fixé à la silice. À partir de ces informations, nous sommes en mesure de calculer le rendement. Le

rendement se calcule à partir de la quantité de greffon récupérée après la centrifugation par rapport à la quantité de greffon ajoutée au départ. Le tableau 6.5 montre les résultats obtenus pour le premier essai à la centrifugeuse.

Tableau 6.5 Bilan de matière entourant le premier essai à la centrifugeuse.

| Bilan de matière | |
|--|------|
| Masse initiale _{exp.} de greffon (mg) | 29,9 |
| Masse de greffon sur silice (mg) | 8,5 |
| Masse de greffon dans surnageant (mg) | 21,3 |
| Masse de greffon (surnageant+silice) (mg) | 29,8 |
| Rendement (%) | 99,7 |

Le premier essai est très concluant parce que l'on est en mesure de retrouver 99,7 % de notre greffon à partir de cette méthode. Les résultats pour les deux autres centrifugations sont placés en Annexe A. Pour le deuxième essai, on obtient un rendement de 96,8 % et de 97,0 % pour le troisième essai. Les trois valeurs de rendement obtenues sont très bonnes et semblent indiquer que la centrifugation est une méthode efficace pour séparer le greffon non réagi de la silice. Mais avant d'arrêter notre choix sur cette méthode, nous avons quand même vérifié quelle sorte de rendement la filtration peut nous procurer.

Le premier essai, par la méthode de filtration, est effectué sur 16,80 g de solutions de silice. Pour une masse de 16,80 g de solution de silice, on doit retrouver une quantité de 25,2 mg de greffon. Une certaine quantité de ce greffon va se retrouver fixée à la silice et l'autre partie dans le filtrat. Le filtrat sera récupéré et analysé au COT afin de déterminer sa teneur en greffon. La silice sera aussi récupérée et analysée avec le COT après avoir

été séchée à l'étuve. Trois mesures sont prises afin d'obtenir un résultat significatif. Les tableaux 6.6 et 6.7 montrent les résultats pour la partie filtrat et la partie solide (silice).

Tableau 6.6 Détermination du nombre de mg de greffon dans le filtrat du premier essai par filtration.

| Résultats COT (ppm) | mg de greffon pour 200µL | mg de greffon dans le filtrat total |
|-------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| 149,5 | 0,061 | 15,2 |
| 151,6 | 0,062 | 15,4 |
| 149,6 | 0,061 | 15,2 |
| Valeurs moyennes | | |
| 150,2 | 0,062 | 15,3 |

Tableau 6.7 Détermination du nombre de mg de greffon sur la silice (méthode filtration).

| Masse de carbone/masse échant. (µg/g) | mg de greffon sur silice |
|---------------------------------------|--------------------------|
| 11053 | 7,7 |
| 10528 | 7,3 |
| 10568 | 7,4 |
| Valeurs moyennes | |
| 10716 | 7,5 |

Les résultats obtenus montrent qu'une quantité de 15,3 mg de greffon non réagi est retrouvée dans le filtrat et une quantité de 7,5 mg se retrouve avec la silice. À partir de ces informations, nous sommes en mesure de calculer le rendement. Le rendement est calculé à partir de la quantité de greffon récupérée après la filtration par rapport à la quantité de greffon ajoutée au départ. Le tableau 6.8 montre les résultats obtenus après le premier essai par filtration.

Tableau 6.8 Bilan de matière entourant le premier essai par filtration.

| Bilan de matière | |
|--|------|
| Masse initiale _{exp.} de greffon (mg) | 25,2 |
| Masse de greffon sur silice sèche (mg) | 7,5 |
| Masse de greffon dans filtrat (mg) | 15,3 |
| Masse de greffon (filtrat+silice) (mg) | 22,8 |
| Rendement (%) | 90,1 |

Le premier essai par la méthode de filtration nous permet de retrouver 90,1 % de notre greffon. Les résultats pour les deux autres filtrations sont placés en Annexe A. Pour le deuxième essai, on obtient un rendement de 91,0 % et de 89,9 % pour le troisième essai. Les trois valeurs de rendement obtenues sont très similaires, mais sont légèrement inférieures à celles trouvées par la méthode de centrifugation. Étant donné que la méthode par centrifugation donne les meilleurs résultats, c'est cette méthode qui sera retenue pour effectuer la séparation du greffon non réagi de la silice. La séparation par centrifugation peut aussi être aidée par une densité du 3-aminopropyltriéthoxysilane plus faible que l'eau. Effectivement, le 3-aminopropyltriéthoxysilane a une densité de 0,949 g/mL comparativement à 1,0 g/mL pour l'eau, ce qui a pour effet de faire flotter le

greffon à la surface de l'eau et ainsi faciliter sa séparation. Cet aspect de la densité peut ainsi jouer un certain rôle en faveur de la méthode par centrifugation.

6.1.3 Détermination d'un temps de greffage fixe

Le greffage constitue un processus chimique qui nécessite des conditions de mise en œuvre bien définies. Le temps de greffage et la cinétique de réaction constituent des points importants à considérer lors du greffage. Habituellement, lorsque le greffage s'effectue rapidement, c'est un signe qu'il y a une bonne compatibilité entre le modificateur et l'espèce à modifier.

Nous avons décidé dans nos expériences de fixer ce paramètre. Alors, des réactions de greffage ont été exécutées afin de vérifier le greffage sur la silice en fonction du temps. Pour le greffon 3-aminopropyltriéthoxysilane, ce paramètre a été fixé à partir de lectures prises sur les appareils de potentiel zêta et de COT. Des mesures sont prises à chaque tranche de 15 minutes. La figure 6.2 montre les résultats obtenus avec le potentiel zêta.

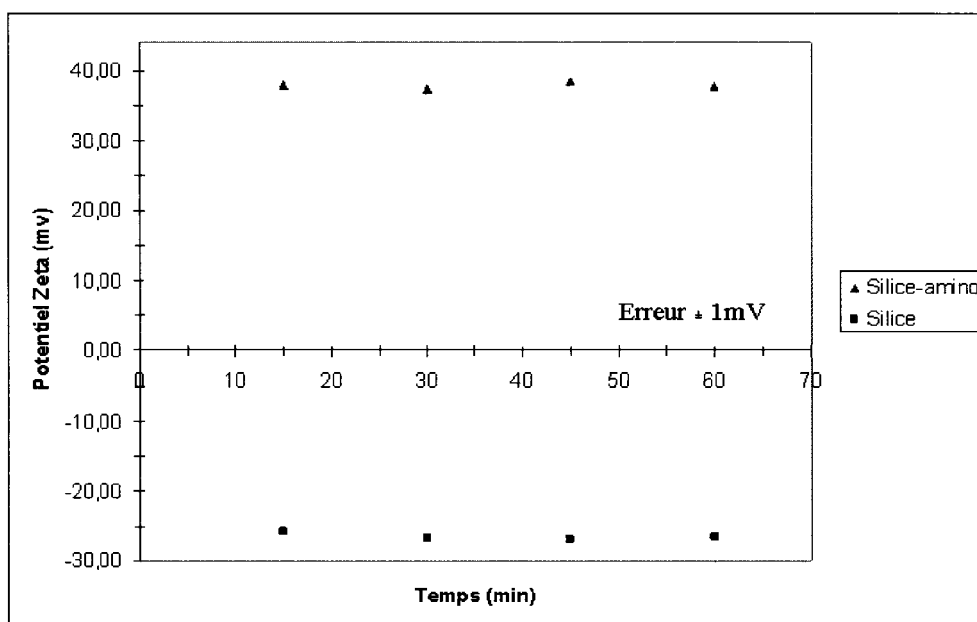


Figure 6.2 Détermination du temps de greffage par le potentiel zêta.

Les mesures ont été effectuées sur trois greffages. Ces trois greffages ont été faits dans les mêmes conditions : (50 g de solution de silice 2%, pH 6, température 50°C et ratio silane/silice de 7,5 %). Les valeurs moyennes des trois greffages sont utilisées pour tracer la courbe sur la figure 6.2. On constate une bonne différence entre les deux courbes présentes dans la figure 6.2. La courbe inférieure représente les valeurs de potentiel zêta pour la silice non traitée à un pH de 6 et à une température de 50°C. La courbe supérieure représente donc la silice traitée avec le 3-aminopropyltriéthoxysilane. Les valeurs de potentiel zêta sont passées de négatives (silice non traitée) à positives pour la silice traitée. Juste par ce changement, on sait déjà qu'il y a eu modification de surface de la silice.

Les essais sont effectués à pH 6 parce qu'on sait qu'à ce pH l'écart entre les mesures de potentiel zêta est significatif entre les deux solutions (voir figure 6.1).

Les valeurs fournies par le potentiel zêta semblent indiquer que la cinétique de réaction s'effectue assez rapidement, car la variation est pratiquement nulle entre 15 et 60 minutes.

La figure 6.3 nous permet de vérifier les résultats obtenus à partir du COT. La variation de la courbe à la figure 6.3 est très faible, il n'y a pratiquement aucun changement dans les résultats entre 15 et 60 minutes. Les résultats obtenus avec l'appareil COT semblent appuyer les résultats obtenus avec le potentiel zêta. Le greffage à la surface de la silice est rapide et la quantité maximale de 3-aminopropyltriéthoxysilane possible de fixer à la surface semble aussi être atteint assez rapidement.

Alors, à la lumière des résultats obtenus avec le potentiel zêta et l'appareil COT, nous avons décidé de fixer le temps de greffage à 30 minutes. Un temps de 30 minutes est très acceptable et permet de nous assurer qu'un greffage efficace est atteint. De plus, le temps de 30 minutes choisi tombe dans la gamme de temps de réaction donnée dans la littérature (40).

Après avoir fixé ce paramètre, nous pouvions commencer la série de 23 expériences de greffage.

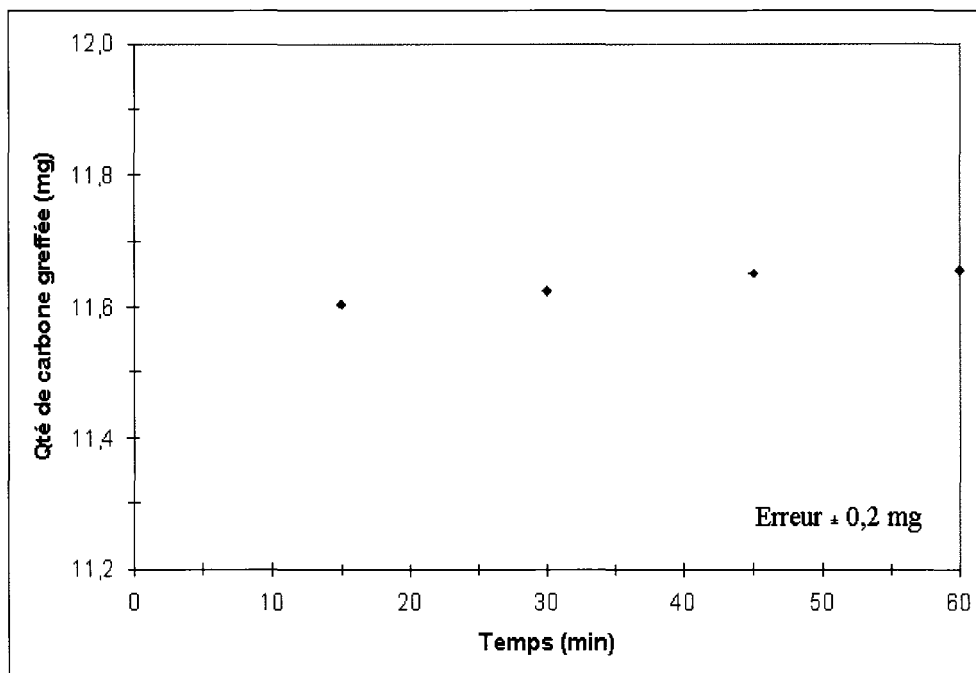


Figure 6.3 Détermination du temps de greffage par le COT.

6.1.4 Modification de la surface de silice

6.1.4.1 Protocole expérimental

Notre protocole expérimental est tiré du logiciel *JMP version 5.0*. Nous utilisons un modèle très répandu : le « central composite design ». Celui-ci permet d'examiner le rapport entre une réponse et un ensemble de variables expérimentales. Ce modèle est très utile une fois que nous avons déterminé des paramètres contrôlables et que nous voulons voir quel arrangement de ces paramètres permet une optimisation de la réponse. Comme mentionné dans le chapitre 5, les trois paramètres contrôlables déterminés pour les expériences de greffage sont le pH, la température et le ratio silane/silice. Dans un premier temps, le pH va être soit 5, 6 ou 7, la température soit 30, 50 ou 70°C et le ratio silane/silice soit 5, 7,5 ou 10%. Le logiciel nous procure un ordre aléatoire des 23 expériences de greffage à réaliser comme nous montre le tableau 6.9.

Tableau 6.9 Protocole expérimental fourni par logiciel JMP.

| Expérience | Pattern | Température (°C) | pH | Ratio silane/silice (%) |
|------------|---------|------------------|------|-------------------------|
| 1 | --+ | 30 | 5 | 10 |
| 2 | +-- | 70 | 5 | 5 |
| 3 | -++ | 30 | 7 | 10 |
| 4 | 00A | 50 | 6 | 11,67 |
| 5 | 000 | 50 | 6 | 7,5 |
| 6 | 000 | 50 | 6 | 7,5 |
| 7 | 0A0 | 50 | 7,67 | 7,5 |
| 8 | -+- | 30 | 7 | 5 |
| 9 | ++- | 70 | 7 | 5 |
| 10 | 000 | 50 | 6 | 7,5 |
| 11 | 000 | 50 | 6 | 7,5 |
| 12 | +--+ | 70 | 5 | 10 |
| 13 | a00 | 16,64 | 6 | 7,5 |
| 14 | 000 | 50 | 6 | 7,5 |
| 15 | A00 | 83,36 | 6 | 7,5 |
| 16 | +++ | 70 | 7 | 10 |
| 17 | 0a0 | 50 | 4,33 | 7,5 |
| 18 | 00a | 50 | 6 | 3,33 |
| 19 | 000 | 50 | 6 | 7,5 |
| 20 | 000 | 50 | 6 | 7,5 |
| 21 | --- | 30 | 5 | 5 |
| 22 | 000 | 50 | 6 | 7,5 |
| 23 | 000 | 50 | 6 | 7,5 |

Ces expériences sont réalisées dans l'ordre établi par le logiciel et il y a répétition du point central neuf fois afin d'établir l'erreur expérimentale sur nos essais.

6.1.4.2 Détermination du taux de greffage par analyse de COT

Une fois les 23 expériences réalisées selon les diverses conditions, les silices modifiées sont récupérées et séchées afin d'être analysées sur l'appareil COT. Le COT mesure la quantité de carbone totale présente sur les silices. Un blanc est fait sur la silice non traitée. La quantité de carbone retrouvée sur cette silice est soustraite à la quantité de carbone retrouvée sur les silices modifiées.

En sachant la masse de silice sèche présente lors des greffages (1 g), il devient facile de calculer la quantité de carbone greffée par gramme de silice sèche. De plus, en sachant la quantité de greffon utilisée lors des greffages, on détermine une quantité de carbone initiale présente lors des expériences. À partir de ces informations, un rendement sur le taux de greffage peut être établi. Le tableau 6.10 montre les résultats obtenus pour la série des 23 expériences de greffage. À partir de la répétition du point central, on détermine l'erreur expérimentale sur la quantité de carbone greffée. On trouve une erreur de 0,124 mg et un coefficient de variation de 1,1%.

Il est difficile de donner une importance aux taux de greffage obtenus, car comme mentionné au chapitre 4, les valeurs des taux de greffage maximums disponibles dans la littérature sont souvent différentes d'un ouvrage à un autre.

Le greffage demeure un processus complexe ou plusieurs facteurs peuvent venir jouer sur le taux de greffage. Tout d'abord, on sait qu'il y a hydrolyse du silane pour former des groupements silanols. Ces groupements silanols sont réactifs et selon certaines conditions, ils peuvent se condenser pour former des structures tridimensionnelles dans la phase solvant (69). On se doit d'éviter ce genre de réactions si l'on veut un bon recouvrement de la surface de notre silice. En gros, l'idéal serait lors de l'hydrolyse d'obtenir une formation rapide de silanols et de les stabiliser afin d'éviter leur condensation. La condensation de ces silanols semblent plutôt ralentie aux pH acides.

Tableau 6.10 Taux de greffage du 3-aminopropyltriéthoxysilane.

| Essai | Qté de carbone initiale (mg) | Qté de carbone greffée (mg) | Rendement (%) |
|-------|------------------------------|-----------------------------|---------------|
| 1 | 50,4 | 13,8 | 27,5 |
| 2 | 25,2 | 8,1 | 32,0 |
| 3 | 50,4 | 14,5 | 28,7 |
| 4 | 57,3 | 15,7 | 27,4 |
| 5 | 36,7 | 11,6 | 31,6 |
| 6 | 36,7 | 11,4 | 31,1 |
| 7 | 36,7 | 11,6 | 31,5 |
| 8 | 25,2 | 7,9 | 31,2 |
| 9 | 25,2 | 8,3 | 33,0 |
| 10 | 36,7 | 11,7 | 31,9 |
| 11 | 36,7 | 11,8 | 32,2 |
| 12 | 50,4 | 14,2 | 28,1 |
| 13 | 36,7 | 11,1 | 30,3 |
| 14 | 36,7 | 11,5 | 31,4 |
| 15 | 36,7 | 11,3 | 30,9 |
| 16 | 50,4 | 15,3 | 30,2 |
| 17 | 36,7 | 11,3 | 30,9 |
| 18 | 16,1 | 5,4 | 33,5 |
| 19 | 36,7 | 11,5 | 31,4 |
| 20 | 36,7 | 11,5 | 31,4 |
| 21 | 25,2 | 7,9 | 31,2 |
| 22 | 36,7 | 11,5 | 31,4 |
| 23 | 36,7 | 11,5 | 31,4 |

Un autre facteur qui vient limiter notre taux de greffage est la quantité de silanols initiale présent à la surface de la silice, puisque ce sont uniquement ces groupements qui interagissent lors du greffage. Les caractéristiques de la silice, telles que la surface

spécifique et la taille des silices, jouent également un rôle significatif dans la capacité de greffage.

Un des grands facteurs qui limite le taux de greffage est l'encombrement stérique. Lorsque le silane se fixe à la surface de la silice par formation d'une liaison siloxane, ces chaînes carbonées occupent un certain espace stérique. Ces contraintes stériques font en sorte que certains groupements silanols présents à la surface de la silice ne pourront pas interagir avec le silane. La molécule de silane fixée à la silice va empêcher une autre molécule de silane de venir réagir avec un silanol voisin.

Finalement, la quantité de carbone greffée par gramme de silice sera la réponse ou le paramètre utilisé pour vérifier l'influence du pH, de la température et du ratio silane/silice lors des greffages. Une analyse est faite avec le logiciel informatique *Statgraphics Plus*. À partir de ce logiciel, nous sommes en mesure d'obtenir une charte de Pareto (voir figure 6.4).

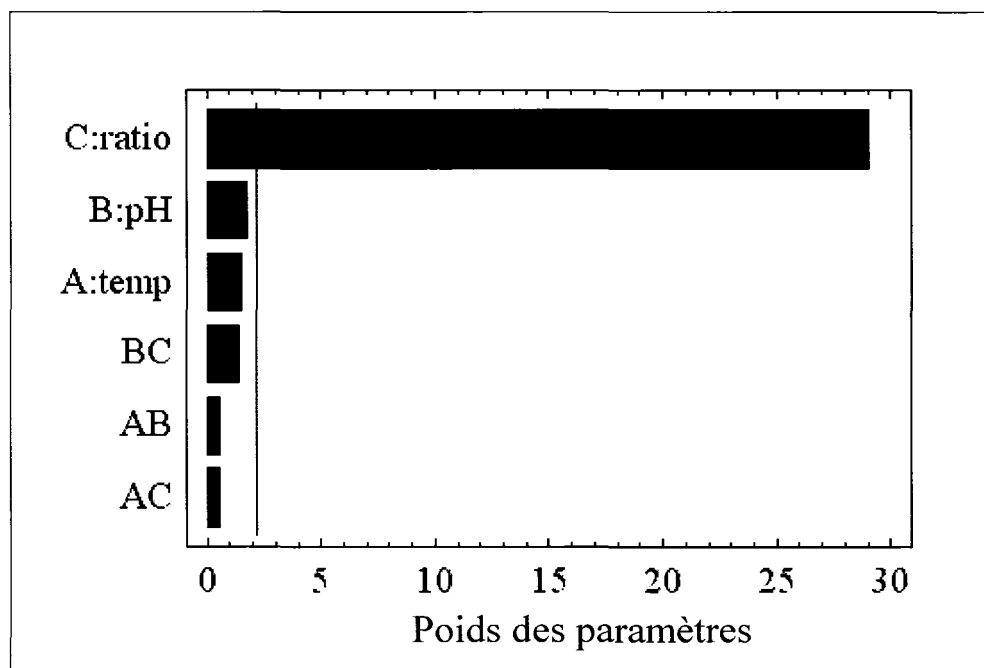


Figure 6.4 Charte de Pareto pour les essais de greffage du 3-aminopropyltriéthoxysilane (1ère série).

La charte de Pareto nous permet de déterminer quel(s) facteur(s) ou quelle(s) combinaison(s) de facteurs a(ont) le plus d'influence lors des greffages. Comme on peut le remarquer sur la figure, le ratio silane/silice est le paramètre qui a le plus d'impact. La ligne verticale présente sur la figure sert à déterminer si un facteur ou une combinaison de facteurs est significatif. Cette ligne est déterminée par un intervalle de confiance de 95%. On constate qu'en plus d'avoir le plus grand impact, le ratio silane/silice est le seul facteur significatif, étant donné qu'il est le seul à dépasser la ligne. On peut constater une influence vraiment faible du pH, de la température et de la combinaison pH-ratio. Le résultat obtenu par la charte de Pareto est logique, car lors de greffage d'organosilane sur la silice, la concentration de celui-ci joue un rôle très important.

De plus, le logiciel *Statgraphics Plus* nous permet de visualiser l'influence de deux facteurs en fonction de la réponse (surface de réponse) comme on peut le remarquer aux figures 6.5, 6.6 et 6.7. Les différents résultats obtenus sur ces figures viennent confirmer que seul le ratio joue un rôle important sur la réponse. En effet, plus celui-ci augmente, plus la réponse, donc le taux de carbone greffé augmente.

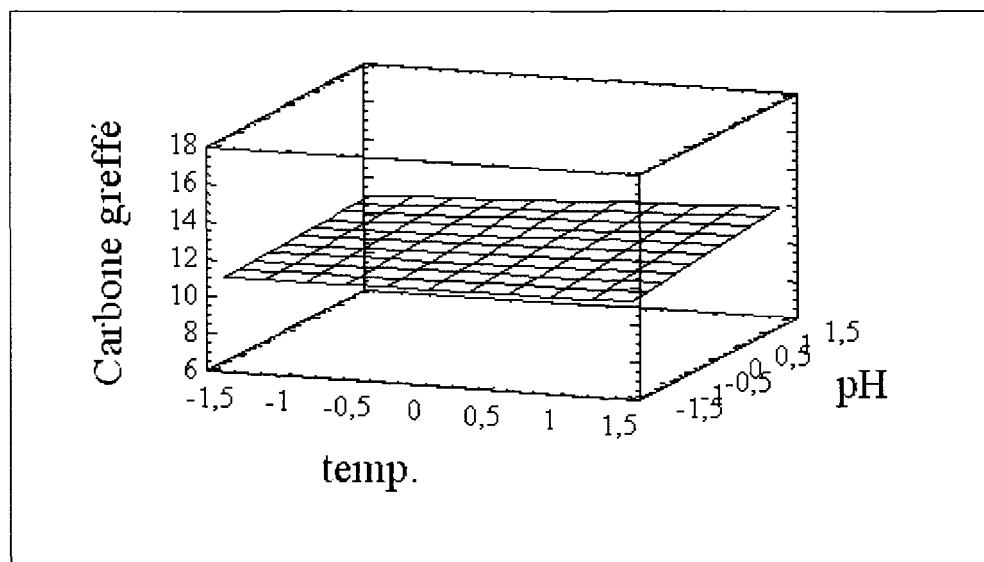


Figure 6.5 Influence de la température et du pH sur la quantité de carbone greffé.

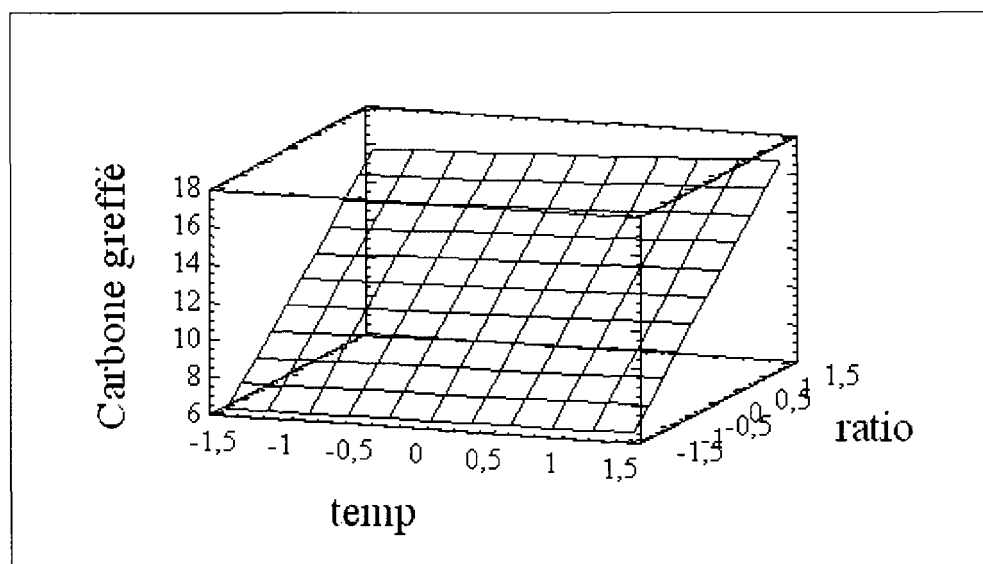


Figure 6.6 Influence de la température et du ratio sur la quantité de carbone greffé.

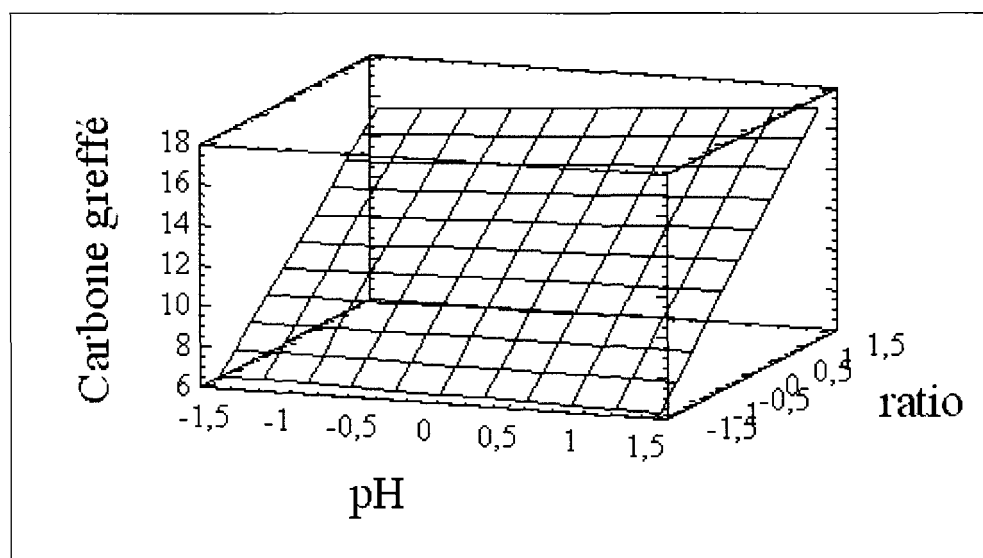


Figure 6.7 Influence du pH et du ratio sur la quantité de carbone greffé.

À partir des tableaux 6.9 et 6.10, on constate que le greffage optimal n'est pas atteint sur la plage de variation des paramètres étudiée. Effectivement, plus on ajoute du silane, plus la quantité de carbone retrouvée sur la silice est grande. Alors, un autre protocole

expérimental est tiré du logiciel JMP. Cette fois-ci, seul le facteur ratio silane/silice va être changé. Le ratio silane/silice pourra être de 20, 25 ou 30 %. Le tableau 6.11 montre la nouvelle série d'expériences à réaliser afin de trouver le taux de greffage optimal.

Tableau 6.11 Deuxième protocole expérimental fourni par logiciel JMP.

| Expérience | Pattern | Température (°C) | pH | Ratio silane/silice (%) |
|------------|---------|---------------------|------|----------------------------|
| 1 | a00 | 16,64 | 6 | 25 |
| 2 | 0A0 | 50 | 7,67 | 25 |
| 3 | 000 | 50 | 6 | 25 |
| 4 | 000 | 50 | 6 | 25 |
| 5 | + - + | 70 | 5 | 30 |
| 6 | 000 | 50 | 6 | 25 |
| 7 | 000 | 50 | 6 | 25 |
| 8 | - + - | 30 | 7 | 20 |
| 9 | + - - | 70 | 5 | 20 |
| 10 | 0a0 | 50 | 4,33 | 25 |
| 11 | 000 | 50 | 6 | 25 |
| 12 | + + - | 70 | 7 | 20 |
| 13 | 000 | 50 | 6 | 25 |
| 14 | - + + | 30 | 7 | 30 |
| 15 | - - - | 30 | 5 | 20 |
| 16 | 000 | 50 | 6 | 25 |
| 17 | 00A | 50 | 6 | 33,34 |
| 18 | + + + | 70 | 7 | 30 |
| 19 | 000 | 50 | 6 | 25 |
| 20 | A00 | 83,36 | 6 | 25 |
| 21 | 000 | 50 | 6 | 25 |
| 22 | 00a | 50 | 6 | 16,66 |
| 23 | - - + | 30 | 5 | 30 |

Ces expériences sont réalisées de la même manière que la série de greffages précédents. Encore une fois, les silices sont récupérées après greffage et analysées au COT afin de trouver la quantité de carbone présente à leur surface. Les résultats obtenus lors de cette deuxième série d'expériences sont présentés au tableau 6.12. On trouve une erreur expérimentale de 0,14 mg de carbone greffé et un coefficient de variation de 0,6%.

Tableau 6.12 Taux de greffage du 3-aminopropyltriéthoxysilane (2^e série).

| Essai | Qté de carbone initiale (mg) | Qté de carbone greffée (mg) | Rendement (%) |
|-------|---------------------------------|--------------------------------|---------------|
| 1 | 126,1 | 23,8 | 18,9 |
| 2 | 126,1 | 23,9 | 18,9 |
| 3 | 126,1 | 23,8 | 18,9 |
| 4 | 126,1 | 23,9 | 18,9 |
| 5 | 151,3 | 23,9 | 15,8 |
| 6 | 126,1 | 23,9 | 18,9 |
| 7 | 126,1 | 23,9 | 18,9 |
| 8 | 100,9 | 21,0 | 20,8 |
| 9 | 100,9 | 21,0 | 20,8 |
| 10 | 126,1 | 23,5 | 18,6 |
| 11 | 126,1 | 23,9 | 19,0 |
| 12 | 100,9 | 21,1 | 20,9 |
| 13 | 126,1 | 23,9 | 18,9 |
| 14 | 151,3 | 23,9 | 15,8 |
| 15 | 100,9 | 20,9 | 20,8 |
| 16 | 126,1 | 23,5 | 18,7 |
| 17 | 169,7 | 23,9 | 14,1 |
| 18 | 151,3 | 23,9 | 15,8 |
| 19 | 126,1 | 24,0 | 19,0 |
| 20 | 126,1 | 24,1 | 19,1 |
| 21 | 126,1 | 23,8 | 18,9 |
| 22 | 84,8 | 18,4 | 21,7 |
| 23 | 151,3 | 23,8 | 15,7 |

On remarque tout de suite que notre taux de greffage augmente par rapport à notre première série de greffage. Cependant, nous avons une diminution du rendement. L'explication de ce phénomène s'explique par la concentration de silane utilisée lors des greffages. Au départ, il y a une attraction forte entre le silane et la silice, mais au fur et à mesure que du silane se greffe à la surface, il y a diminution de la capacité de greffage. L'encombrement stérique généré par les différentes chaînes de groupements fonctionnels du silane sont la cause de cette diminution de greffage plus la réaction progresse. La gêne stérique causée par une molécule de silane empêche d'autres molécules de silane de pouvoir se fixer sur un silanol présent à la surface de la silice. Cependant, l'augmentation de la concentration de silane peut permettre l'obtention de taux de greffage plus élevé. Une quantité plus grande de molécules de silane fait en sorte que les molécules peuvent prendre moins d'expansion (d'espace stérique). Alors, il y a un effet d'entassement entre les molécules et plus de ces molécules peuvent réagir avec les silanols de la silice. Il y a cependant une limite à cet effet d'entassement, à un moment donné, il y a saturation de molécules de silane à la surface de la silice. On peut imaginer que les molécules de silane forment un genre de barrière qui empêche les silanols restants à la surface de la silice de réagir avec d'autres molécules de silane.

Donc, une concentration plus élevée permet à une petite quantité de molécules de silane de pouvoir réagir avec la silice. Puisque très peu de molécules réagissent, il devient évident que le rendement va être affecté. Le rendement diminue parce qu'on ajoute plus de produit, mais une quantité moindre réagit. Il pourrait être intéressant d'investir du temps à savoir si ça vaut la peine d'obtenir des taux de greffages optimaux par rapport à la quantité de produit utilisée.

Enfin, une analyse de la quantité de carbone greffée par rapport aux conditions expérimentales (pH, température et ratio) est aussi effectuée pour cette série d'expériences. Les figures 6.8 à 6.11 ont été obtenues par analyse statistique à l'aide du logiciel *Statgraphics Plus*.

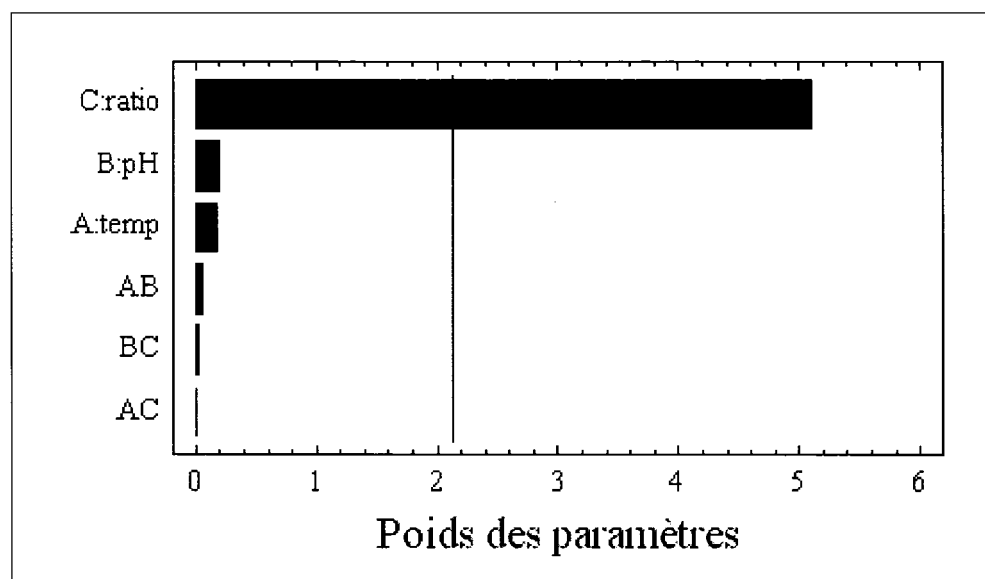


Figure 6.8 Charte de Pareto pour les essais de greffage du 3-aminopropyltriéthoxysilane (2ième série).

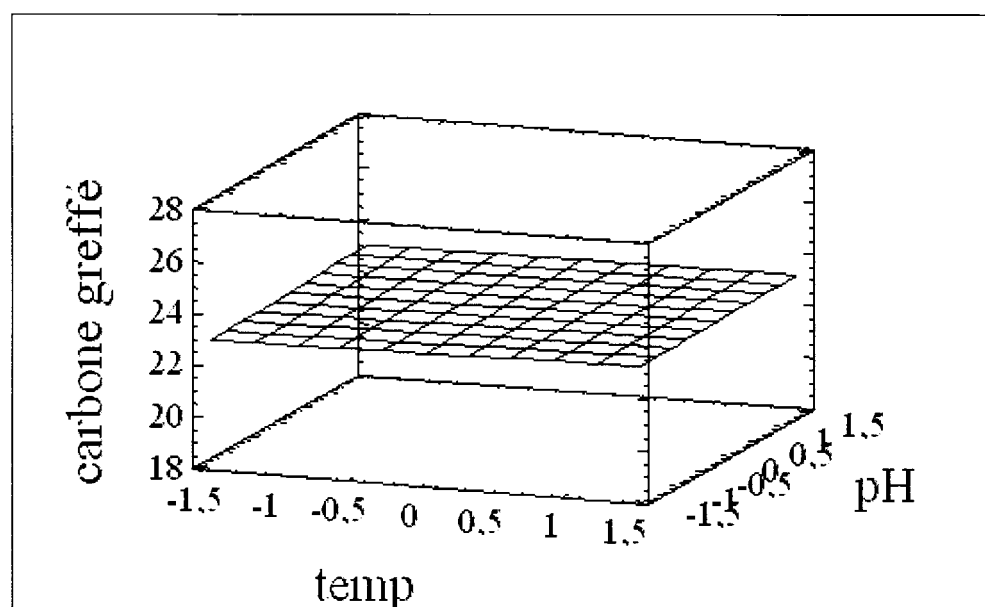


Figure 6.9 Influence de la température et du pH sur la quantité de carbone greffé.

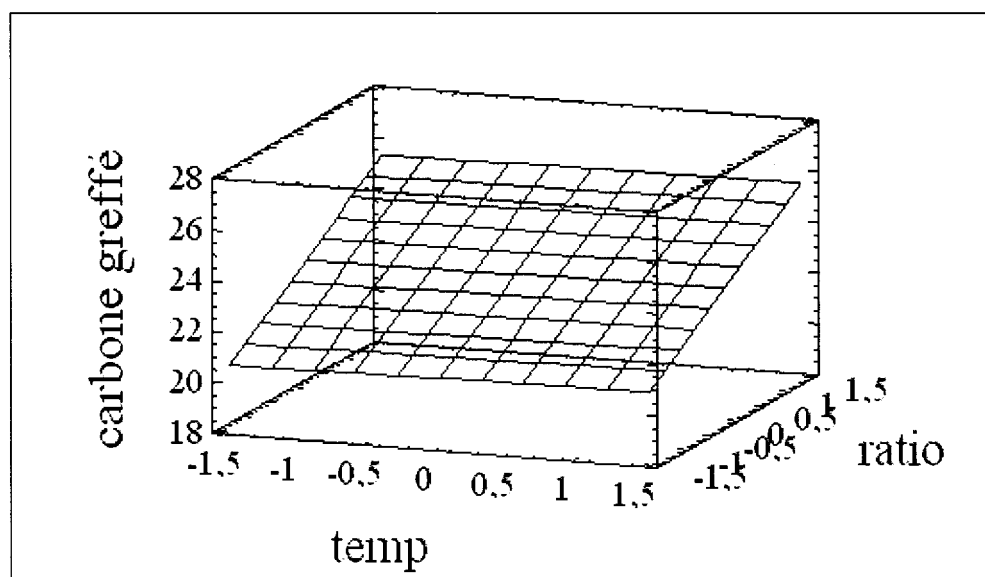


Figure 6.10 Influence de la température et du ratio sur la quantité de carbone greffé.

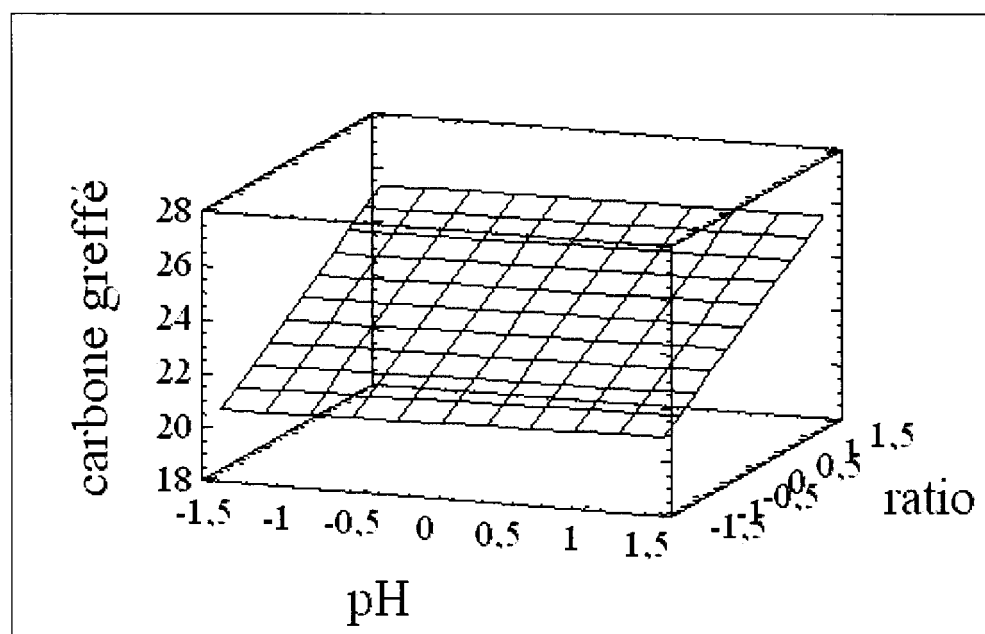


Figure 6.11 Influence du pH et du ratio sur la quantité de carbone greffé.

On peut tirer de ces figures les mêmes conclusions que précédemment. Encore une fois, la charte de Pareto indique que le paramètre ayant le plus de poids est le ratio silane/silice. C'est le seul qui traverse la ligne verticale, alors il se trouve à être le seul à avoir une importance vraiment significative. De plus, les autres figures (6.9 à 6.11) qui montrent l'influence de deux paramètres en fonction de la réponse (quantité de carbone greffé) abondent dans le même sens. Seul le ratio provoque une inclinaison des plans présents dans les boîtes. Ces résultats soutiennent que la concentration du silane joue un rôle très important lors des greffages, car quand celle-ci augmente, la quantité de carbone augmente également jusqu'à une certaine limite. Cette limite fait référence à un taux de greffage optimal atteint.

Les tableaux 6.11 et 6.12 permettent de constater qu'un taux de greffage optimal est atteint. Effectivement, lorsque le ratio est près de 25 %, il n'y a plus d'augmentation significative du taux de greffage. On a donc décidé que notre greffage optimal est atteint avec la synthèse de greffage 19. Il s'agit d'un greffage effectué à une température de 50°C, un pH de 6 et un ratio silane/silice de 25 %. C'est cette synthèse de greffage qui sera utilisé pour les tests d'adsorption.

6.1.4.3 Détermination des spectres IR

La spectroscopie infrarouge est une méthode qualitative très simple pour vérifier la modification effectuée à la surface de la silice.

Sur le spectre de la silice modifiée, on devrait retrouver des bandes caractéristiques du greffon, nous prouvant qu'il est bien fixé sur la silice.

Les figures 6.12 et 6.13 montrent respectivement le spectre IR de la silice non-traitée et la silice traitée avec le 3-aminopropyltriéthoxysilane.

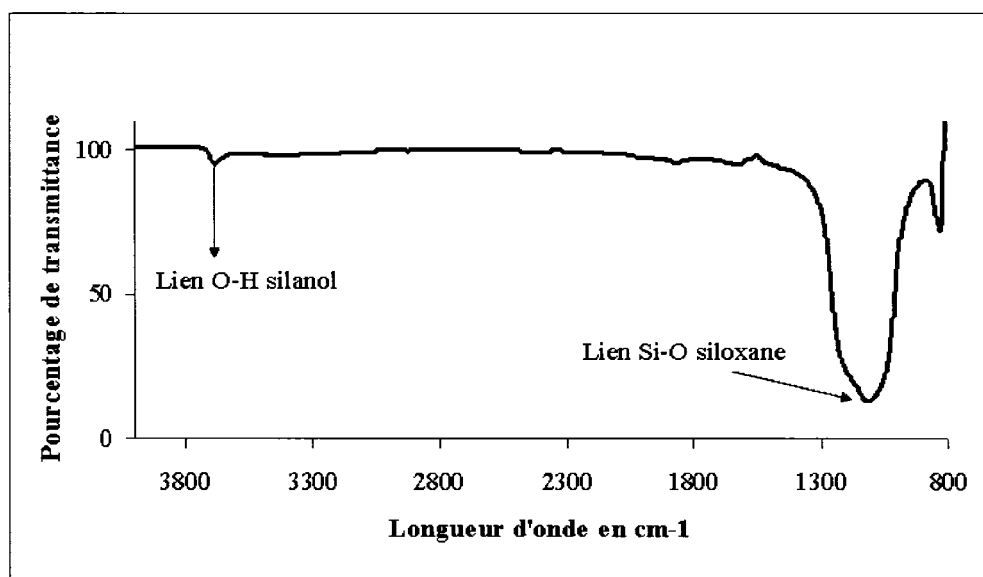


Figure 6.12 Spectre IR de la silice non traitée.

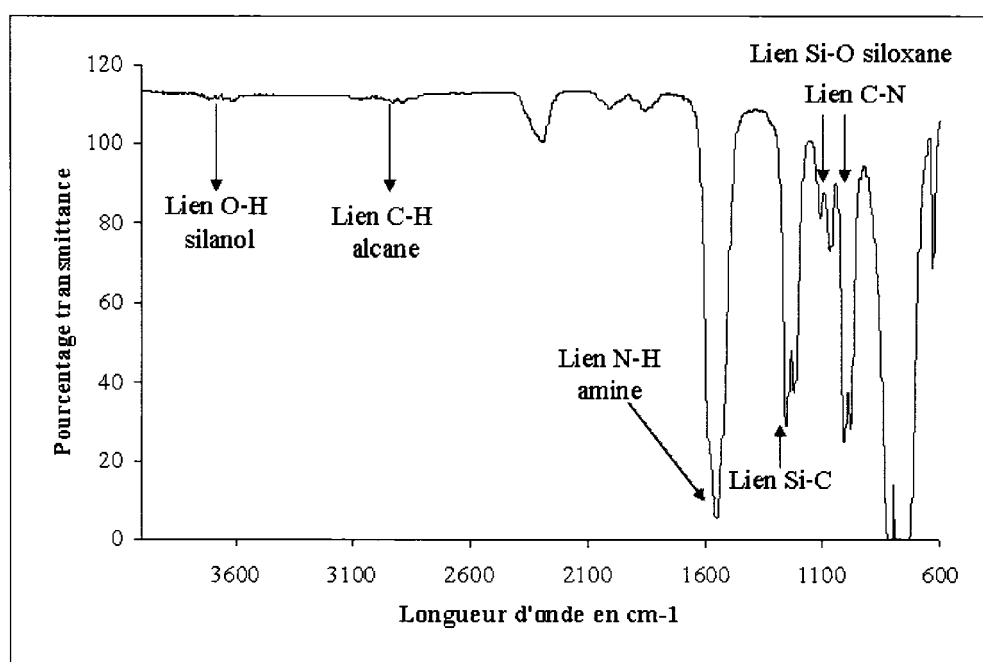


Figure 6.13 Spectre IR de la silice traitée avec le 3-aminopropyltriéthoxysilane.

L'analyse des spectres est mise sous forme de tableau. Seulement les bandes principales des composés sont évaluées (voir tableaux 6.13 et 6.14).

Tableau 6.13 Bandes d'absorption infrarouge de la silice non traitée.

| Absorption | Fonction | Bandes prévues |
|----------------------|---|----------------------|
| (cm^{-1}) | | (cm^{-1}) |
| 3676 | vibrations d'allongement des liaisons SiO-H (silanol) | 3200-3700 |
| 1089 | vibrations d'allongement des liaisons Si-O (siloxane) | 830-1110 |

Tableau 6.14 Bandes d'absorption infrarouge de la silice traitée avec le greffon de 3-aminopropyltriéthoxysilane.

| Absorption | Fonction | Bandes prévues |
|------------------------|--|----------------------|
| (cm^{-1}) | | (cm^{-1}) |
| 3605 et 3712 | vibrations d'allongement des liaisons SiO-H (silanol) | 3200-3700 |
| 2877 et 2925 | vibrations d'allongement des liaisons C-H (alcane) | 2840-3000 |
| 1550 | vibrations de déformations angulaires des liens N-H | 1580-1650 |
| 1215 et 1253 | vibrations de déformations angulaires des liens Si-C | 1220-1250 |
| 976,1003, 1060 ou 1104 | vibrations d'allongement des liaisons C-N* | 1020-1250 |
| 976,1003, 1060 ou 1104 | vibrations d'allongement des liaisons Si-O (siloxane)* | 830-1110 |

* : Ces liaisons apparaissent dans la même région, il est donc difficile de déterminer quelles bandes appartiennent à quelles liaisons.

On remarque assez facilement, qu'il y a une bonne différence entre les deux spectres infrarouges. Cela signifie qu'il y a bien eu modification à la surface de la silice. Sur la figure 6.13, on remarque la présence de bandes spécifique au greffon utilisé pour modifier la silice. On trouve à 2877 et 2925 cm^{-1} , les vibrations d'allongement pour les liaisons C-H. À 1150 cm^{-1} , on trouve la bande pour les vibrations de déformations angulaires des liens N-H (amine). Les vibrations de déformations angulaires des liens Si-C sont présents à 1215 et 1253 cm^{-1} . Enfin, on retrouve à des longueurs d'onde plus basses les vibrations d'allongement des liaisons C-N. La spectroscopie est une excellente méthode pour nous démontrer que la surface de la silice a subi une modification. Cependant, elle n'est pas une méthode idéale pour la quantification, c'est pour cette raison que les mesures quantitatives ont été exécutées avec le COT.

6.1.5 Adsorption des contaminants modèles sur la silice modifiée

L'élimination de particules non chargées peut être effectuée en utilisant le principe des interactions hydrophobe entre deux constituants. Le greffage de molécules organiques à la surface d'un composé inorganique permet l'obtention de particules hydrophobes. Dans notre étude, on modifie la surface de la silice à partir d'un greffon organique. Ce greffon doit avoir des chaînes carbonées dans sa structure afin d'amener ce caractère hydrophobe. Ainsi, les contaminants non chargés pourront être éliminés à partir de liaisons hydrophobes. Les chaînes carbonées des contaminants vont interagir avec les chaînes carbonées à la surface de la silice pour créer une liaison et une adsorption de ces substances sur la silice modifiée.

Les tests d'adsorption sont effectués sur des solutions de silice à une concentration de 0,9 %. Le pH lors des adsorptions est de 9 et la force ionique est variée. Les concentrations en NaCl peuvent être soit de 10^{-1} , 10^{-2} ou 10^{-3} M. Le pH de 9 est supérieur à celui des procédés de fabrication de papier. Il est cependant évident que ces conditions ne sont pas nécessairement les mêmes dans tous les procédés de fabrication du papier. Habituellement, le pH est d'environ 4.5 à 5.2 mais dans ces conditions les contaminants modèles à l'étude se retrouveront sous une forme colloïdale. Cependant, au pH de 9, on s'assurait de limiter la précipitation des molécules de nos contaminants

modèles sous forme colloïdale et on pouvait procéder à la séparation de la silice des contaminants non adsorbés. Ici, on ne s'est pas attardé à l'état colloïdal, on voulait juste s'assurer que l'on pouvait les éliminer.

6.1.5.1 Adsorption de l'acide abiétique

La figure 6.14 montre les résultats d'adsorption de l'acide abiétique à différentes concentrations en NaCl.

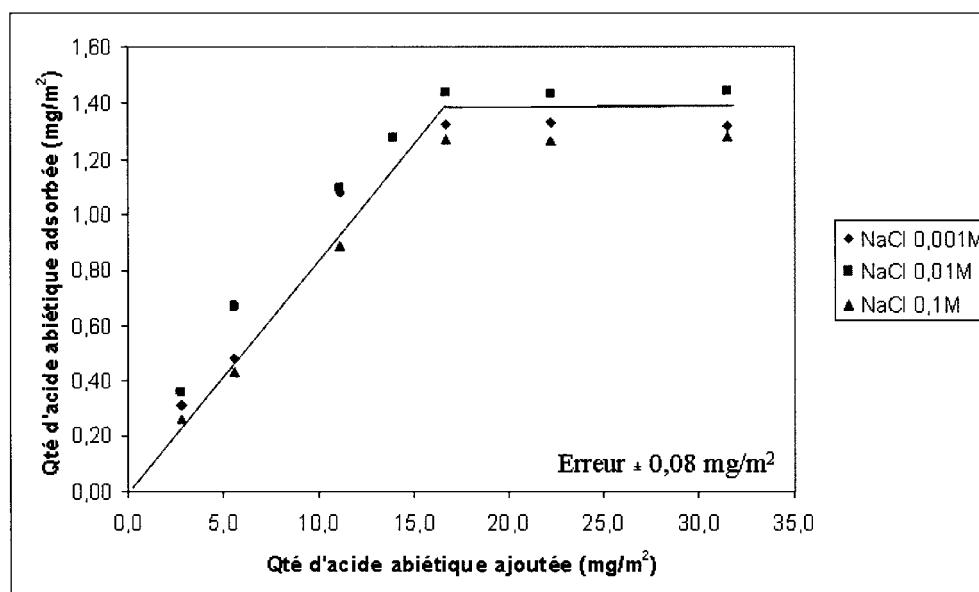


Figure 6.14 Adsorption de l'acide abiétique à différentes concentrations en NaCl sur des silices colloïdales modifiées avec le greffon 3-aminopropyltriéthoxysilane.

On remarque que l'adsorption se fait de façon graduelle jusqu'à l'obtention d'un plateau. Ce plateau constitue l'adsorption maximale, c'est-à-dire la capacité maximale de la silice. À ce point, la silice élimine la plus grande quantité d'acide abiétique qu'elle peut. Le plateau est atteint lorsque environ 16,5 mg/m² d'acide abiétique est ajouté. L'adsorption maximale (1,44 mg/m²) s'effectue à une force ionique de 0,01M. À une concentration en sel de 0,1M, l'adsorption est de 1,27 mg/m² et de 1,33 mg/m² pour une concentration de 0,001M. On constate tout de suite que la force ionique n'a pas un grand

impact sur l'adsorption. Ce résultat semble logique, puisque les liaisons hydrophobes carbone-carbone ne font pas intervenir de charges. Par exemple, prenons un cas où la concentration en sel est un peu plus élevée. La présence d'ions est plus grande près des chaînes carbonées présentes sur la silice. Cependant, les molécules d'acides abiétiques occupent un plus grand volume que les ions et peuvent les déplacer facilement afin de prendre leur place. Le plus fort l'emporte sur le plus faible. Enfin, l'effet négligeable de la force ionique nous permet de confirmer que l'adsorption s'effectue principalement par liaisons hydrophobes et qu'aucune autre interaction ne vient perturber le système. Cependant, on suppose que la faible variation due à la force ionique peut provenir du groupement amine du greffon 3-aminopropyltriéthoxysilane. À pH 9, il reste peut-être un peu de groupements amines chargés positivement. Ces amines chargées peuvent avoir des interactions électrostatiques avec les molécules d'acide abiétique, qui sont pour la plupart ionisées à pH 9. La présence d'ions Na^+ et Cl^- peut donc venir nuire aux interactions entre les groupements amines et les molécules d'acides abiétiques en venant s'accaparer les charges de ceux-ci.

La plus grande limitation de l'adsorption se situe au niveau de l'encombrement stérique. Les molécules d'acide abiétique occupent un grand espace avec la présence de 20 atomes de carbone par molécule. De plus, les cycles présents dans la molécule d'acide abiétique sont reconnus pour occuper un grand espace stérique. Ainsi, seulement un nombre restreint de molécules d'acide abiétique peuvent se fixer par liaisons hydrophobes aux chaînes carbonées présentes à la surface de la silice. L'encombrement stérique provoqué par ces molécules d'acide abiétique empêche d'autres molécules d'acide abiétique de pouvoir se lier à la silice modifiée.

6.1.5.2 Adsorption de l'acide oléique

La figure 6.15 montre les résultats d'adsorption de l'acide oléique à différentes concentrations en NaCl. L'adsorption est graduelle jusqu'à l'obtention d'un plateau. Ce plateau correspond à la quantité maximale d'élimination de l'acide oléique. Le plateau est atteint lorsque environ $12,5 \text{ mg/m}^2$ d'acide oléique est ajouté. L'adsorption maximale est de $1,05 \text{ mg/m}^2$ à force ionique de 0,1M, de $1,21 \text{ mg/m}^2$ à force ionique de 0,01M et

de $1,13 \text{ mg/m}^2$ à force ionique de $0,001\text{M}$. Encore une fois, on constate que la force ionique n'a pas un grand impact sur l'adsorption. Les valeurs d'adsorption sont les mêmes aux différentes forces ioniques. Les conclusions tirées à propos de l'effet négligeable de la force ionique, pour l'adsorption de l'acide abiétique, sont aussi applicables pour l'adsorption de l'acide oléique. Dans le cas de l'adsorption de l'acide oléique ce sont également des interactions par liaisons hydrophobes qui prédominent.

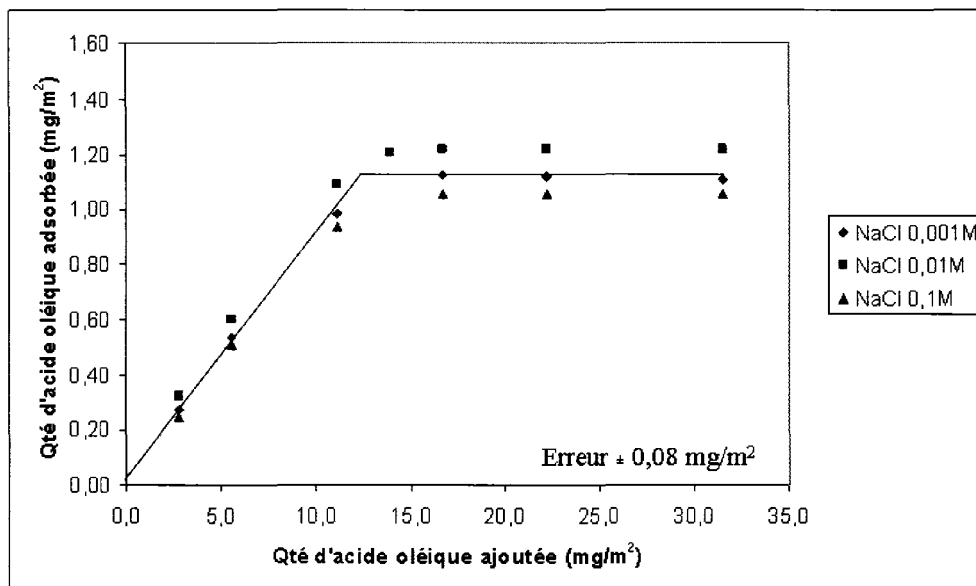


Figure 6.15 Adsorption de l'acide oléique à différentes concentrations en NaCl sur des silices colloïdales modifiées avec le greffon 3-aminopropyltriéthoxysilane.

Encore une fois, on attribue une adsorption limitée à l'encombrement stérique. Les longues chaînes de 18 carbones des molécules d'acide oléique prennent un volume stérique assez grand. Cette gêne stérique empêche d'autres molécules d'acide oléique de s'approcher de la surface de la silice et ainsi d'interagir par liaisons hydrophobes avec les chaînes carbonées.

6.2 Greffage et adsorption à partir du greffon phényltriméthoxysilane

Cette deuxième partie concerne uniquement les expériences effectuées avec le greffon phényltriméthoxysilane. Elle vise à déterminer l'efficacité de ce greffon à modifier la surface des silices colloïdales pour ensuite permettre l'élimination de contaminants modèles de l'eau blanche.

6.2.1 Méthode de séparation de la silice du greffon

Tout d'abord, nous voulons vérifier la quantité de greffon présente dans 80 μL avec l'appareil COT. Un volume de 80 μL correspond à une masse théorique de 85,0 mg de greffon. Le 80 μL de phényltriméthoxysilane est mélangé avec de l'eau déminéralisée et une quantité de 200 μL est utilisée pour l'analyse au COT. Le tableau 6.15 montre les résultats obtenus.

Tableau 6.15 Détermination expérimentale du nombre de mg de greffon dans un volume précis de greffon (phényltriméthoxysilane).

| Résultats COT (ppm) | mg de greffon pour 200 μL | mg de greffon pour solution entière |
|-------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| 112,4 | 0,041 | 84,2 |
| 109,8 | 0,040 | 82,3 |
| 114,3 | 0,042 | 85,6 |
| Valeurs moyennes | | |
| 112,2 | 0,041 | 84,0 |

On constate que la valeur théorique de 85,0 mg de greffon est très proche de la valeur expérimentale trouvée de 84,0 mg de greffon. Les expériences effectuées avec le greffon phényltriméthoxysilane vont tenir compte de la valeur expérimentale trouvée (84,0 mg de greffon). Une fois les expériences de greffage effectuées avec le greffon phényltriméthoxysilane terminées, on se doit de procéder à l'élimination du greffon non

réagi. Une élimination efficace est nécessaire puisque les mesures de taux de greffage se mesurent à partir de l'appareil COT. Une séparation inadéquate va entraîner une surestimation des taux de greffage, car le COT va mesurer le carbone de ce greffon non fixé à la surface de la silice.

On se rappelle que nous avons envisagé deux méthodes pour séparer la silice traitée du greffon non réagi. Il s'agit de la centrifugation et de la filtration. À la section 6.1.2, nous avons établi à l'aide de bilans de matière que la centrifugation était une méthode supérieure à la filtration pour séparer la silice du greffon. Alors, la méthode de centrifugation sera aussi appliquée pour séparer le phényltriméthoxysilane non réagi de la silice.

6.2.2 Détermination d'un temps de greffage fixe

Le temps de greffage demeure un paramètre très important. Il faut laisser suffisamment de temps pour l'obtention d'un greffage optimal. C'est pour cette raison que nous avons décidé d'établir un temps de greffage fixe pour les expériences avec le greffon phényltriméthoxysilane.

Le temps de greffage sera établi à partir de mesures prises sur l'appareil COT. Les mesures sur l'appareil COT sont effectuées sur trois greffages. Ces trois greffages ont été faits dans les mêmes conditions : (50 g de solution de silice 2%, pH 6, température 50°C et ratio silane/silice de 25 %). Les valeurs moyennes des trois greffages sont utilisées pour tracer la courbe à la figure 6.16. Le fait de faire trois greffages a pour but de vérifier si les résultats sont répétitifs d'un essai à l'autre. La variation de la courbe à la figure 6.16 est très faible, il n'y a pratiquement aucun changement dans les résultats entre 15 et 60 minutes. Cependant, on remarque une légère baisse pour les points à 15 et 30 minutes par rapport à ceux à 45 et 60 minutes. Encore une fois, on constate que la réaction semble assez rapide et que la quantité maximale de phényltriméthoxysilane pouvant se greffer à la surface de la silice est atteinte en dedans de 60 minutes. À partir des résultats obtenus à la figure 6.16, on fixe le temps des expériences de greffage à 45 minutes. Pour une série de 23 expériences, ce temps de greffage est très acceptable. De plus, la figure

6.16 permet d'affirmer qu'il y a bien eu modification de la surface de la silice par le greffon phényltriméthoxysilane, car le COT détecte la présence d'une quantité supérieure de carbone par rapport à silice non traitée.

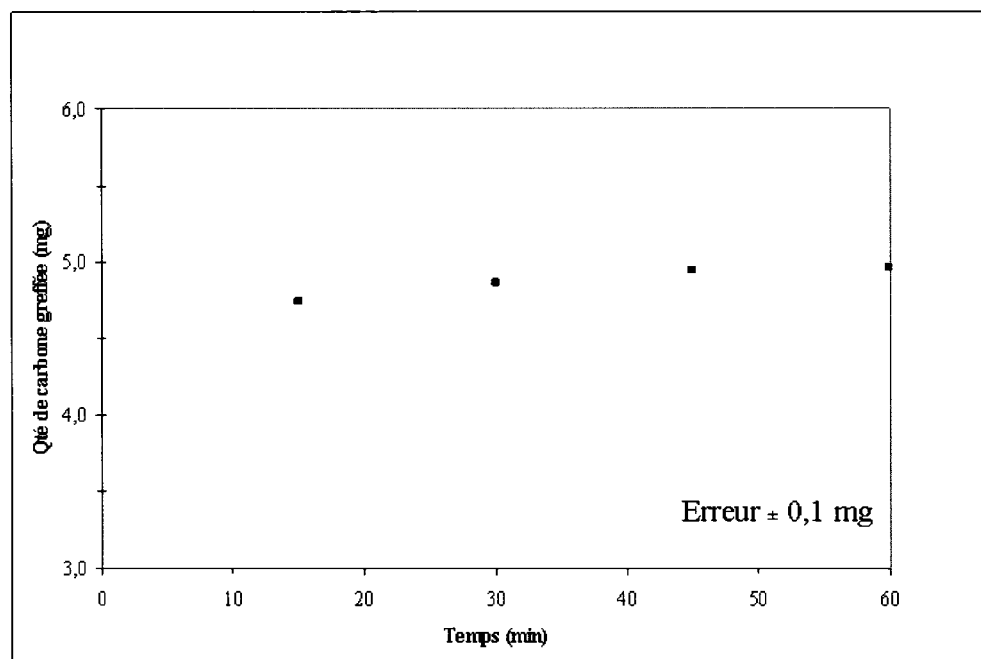


Figure 6.16 Détermination du temps de greffage par le COT pour le greffon phényltriméthoxysilane.

6.2.3 Modification de la surface de silice

6.2.3.1 Protocole expérimental

Nous procédons de la même manière pour le greffon phényltriméthoxysilane que nous l'avons fait pour le greffon 3-aminopropyltriéthoxysilane. On tire un plan d'expériences du logiciel *JMP version 5.0* en se servant du modèle « central composite design ». Ce modèle est efficace pour indiquer quel arrangement de paramètres permet d'obtenir une réponse optimale. Dans notre situation, le modèle va nous indiquer à quel pH (5,6 ou 7), à quelle température (30,50 ou 70°C) et à quel ratio silane/silice (20, 25 ou 30 %), que le taux de greffage optimal est atteint. Le logiciel nous sort un ordre aléatoire des 23 expériences de greffage à réaliser comme nous montre le tableau 6.16. Ces expériences

sont réalisées dans l'ordre établi par le logiciel et il y a répétition du point central neuf fois afin de diminuer l'erreur expérimentale.

Tableau 6.16 Protocole expérimental fourni par logiciel JMP.

| Expérience | Pattern | Température (°C) | pH | Ratio silane/silice (%) |
|------------|---------|------------------|------|-------------------------|
| 1 | -++ | 30 | 7 | 30 |
| 2 | ++- | 70 | 7 | 20 |
| 3 | 000 | 50 | 6 | 25 |
| 4 | 000 | 50 | 6 | 25 |
| 5 | 000 | 50 | 6 | 25 |
| 6 | 000 | 50 | 6 | 25 |
| 7 | A00 | 83,36 | 6 | 25 |
| 8 | --+ | 30 | 5 | 30 |
| 9 | 0a0 | 50 | 4,33 | 25 |
| 10 | 00A | 50 | 6 | 33,34 |
| 11 | 000 | 50 | 6 | 25 |
| 12 | -+- | 30 | 7 | 20 |
| 13 | a00 | 16,64 | 6 | 25 |
| 14 | 0A0 | 50 | 7,67 | 25 |
| 15 | +-- | 70 | 5 | 30 |
| 16 | 000 | 50 | 6 | 25 |
| 17 | 000 | 50 | 6 | 25 |
| 18 | 000 | 50 | 6 | 25 |
| 19 | --- | 30 | 5 | 20 |
| 20 | +-- | 70 | 5 | 20 |
| 21 | +++ | 70 | 7 | 30 |
| 22 | 000 | 50 | 6 | 25 |
| 23 | 00a | 50 | 6 | 16,66 |

6.2.3.2 Détermination du taux de greffage par COT

Une fois les 23 expériences réalisées dans les diverses conditions, les silices modifiées sont récupérées et séchées afin d'être analysées sur l'appareil COT.

Le COT permet de mesurer la quantité de carbone présente sur les silices. Un blanc est fait sur la silice non traitée. La quantité de carbone retrouvée sur cette silice est soustraite à la quantité de carbone retrouvée sur les silices modifiées afin de ne pas surestimer les taux de greffage.

En sachant la masse de silice sèche présente lors des greffages (1 g) et la quantité de greffon utilisée lors des greffages, on procède aux calculs des taux de greffage et de rendement de la même façon que nous avons fait avec le greffon 3-aminopropyltriéthoxysilane.

Le tableau 6.17 montre les résultats obtenus pour la série des 23 expériences de greffage avec le phényltriméthoxysilane. On obtient une erreur expérimentale de 0,03 mg de carbone greffé et un coefficient de variation de 0,7%. Il est difficile de donner une importance aux taux de greffage obtenus, car souvent ils diffèrent d'un ouvrage à un autre. De plus, aucun ouvrage sur le greffage du phényltriméthoxysilane à la surface de la silice n'a été trouvé, ce qui ne nous donne aucune valeur de référence. Lors de la réaction de greffage, plusieurs paramètres peuvent venir influencer les taux de greffage. Il faut tenir compte de l'hydrolyse du silane. Lors de l'hydrolyse, les groupements silanols formés peuvent devenir réactifs et dans certaines conditions, ils peuvent se condenser entre eux dans la phase solvant (69). Ce type de réactions nuit au greffage à la surface de la silice et ainsi a pour effet d'abaisser le taux de greffage. Alors, comme mentionné à la section 6.1.4.2, il faudrait lors de l'hydrolyse obtenir des groupements silanols rapidement et les stabiliser afin d'éviter leur condensation. Le contrôle du pH semble être la solution pour éviter ces réactions de condensation, car aux pH acides, la condensation des silanols est ralentie.

La quantité de silanols initiale présente à la surface de la silice est un autre paramètre qui influence le taux de greffage. Ce sont ces groupements qui vont interagir avec le silane pour former la liaison covalente et ainsi permettre le greffage. La taille et la surface spécifique de la silice ont aussi une influence sur les taux de greffage. Une silice avec une plus grande surface spécifique a une capacité d'adsorption plus grande.

Tableau 6.17 Taux de greffage du phényltriméthoxysilane.

| Essai | Qté de carbone initiale (mg) | Qté de carbone greffée (mg) | Rendement (%) |
|-------|------------------------------|-----------------------------|---------------|
| 1 | 166,1 | 5,1 | 3,1 |
| 2 | 111,7 | 4,1 | 3,7 |
| 3 | 140,3 | 4,9 | 3,5 |
| 4 | 140,3 | 5,0 | 3,6 |
| 5 | 140,3 | 5,0 | 3,5 |
| 6 | 140,3 | 5,0 | 3,6 |
| 7 | 140,3 | 5,0 | 3,6 |
| 8 | 166,1 | 5,1 | 3,0 |
| 9 | 140,3 | 4,9 | 3,5 |
| 10 | 189,0 | 5,1 | 2,7 |
| 11 | 140,3 | 5,0 | 3,6 |
| 12 | 111,7 | 4,1 | 3,6 |
| 13 | 140,3 | 4,9 | 3,5 |
| 14 | 140,3 | 5,0 | 3,5 |
| 15 | 166,1 | 5,0 | 3,0 |
| 16 | 140,3 | 5,0 | 3,6 |
| 17 | 140,3 | 5,0 | 3,5 |
| 18 | 140,3 | 5,0 | 3,5 |
| 19 | 111,7 | 4,1 | 3,6 |
| 20 | 111,7 | 4,1 | 3,7 |
| 21 | 166,1 | 5,1 | 3,1 |
| 22 | 140,3 | 5,0 | 3,6 |
| 23 | 94,5 | 3,9 | 4,1 |

Cependant, comme nous l'avons mentionné pour le premier greffon étudié précédemment soit le 3-aminopropyltriéthoxysilane, le plus grand facteur qui influence les taux de greffage est l'encombrement stérique. La molécule de silane peut contenir différents groupements fonctionnels. Certains de ces groupements fonctionnels ne s'hydrolysent pas et ne peuvent donc pas venir se lier à la surface de la silice, mais ils restent présents sur la molécule de silane qui se fixe à la silice. Ces groupements fonctionnels occupent un espace stérique. Cet encombrement stérique crée une certaine répulsion entre les molécules de silane et empêche certaines molécules d'accéder à des silanols libres en surface de la silice. Ces contraintes stériques ont pour effet de laisser des silanols libres à la surface de la silice et ont une incidence directe sur les taux de greffage. Plus de silanols restent libres, plus les taux de greffage sont bas. Enfin, avec les résultats obtenus dans le tableau 6,17, nous avons conclu que le greffage optimal s'effectue à un ratio silane/silice de 27 %, une température de 70°C et un pH de 6. La quantité de carbone greffée par gramme de silice sera la réponse ou le paramètre utilisé pour vérifier l'influence du pH, de la température et du ratio silane/silice lors des greffages. L'analyse est faite avec le logiciel informatique *Statgraphics Plus*. Une charte de Pareto est tirée de ce logiciel (voir figure 6.17).

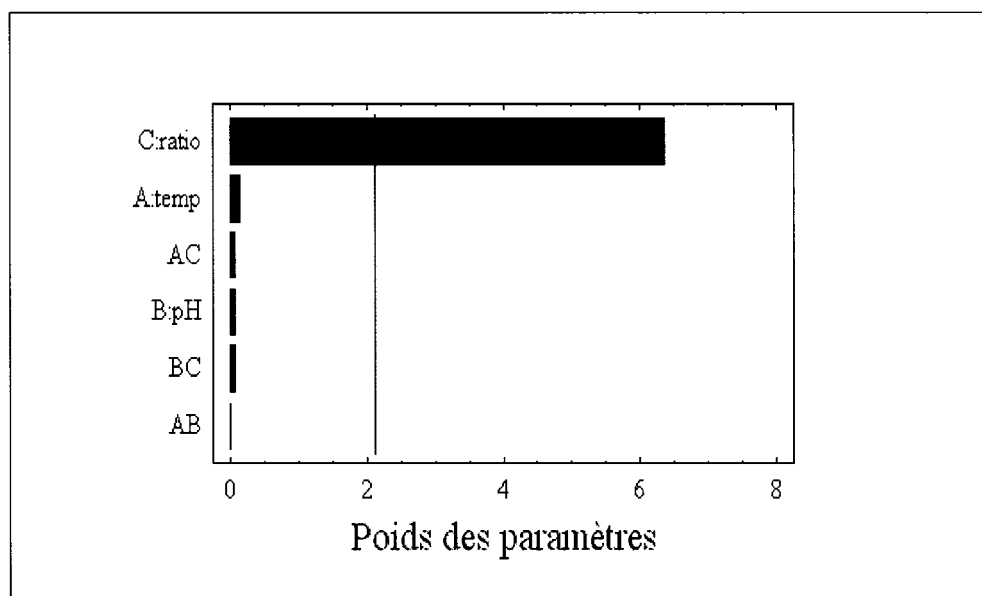


Figure 6.17 Charte de Pareto pour les essais de greffage du phényltriméthoxysilane.

La charte de Pareto à la figure 6.17 permet de conclure que le ratio silane/silice est le paramètre qui a le plus d'impact lors des greffages. Le ratio est le seul paramètre qui dépasse la ligne verticale sur la figure 6.17. Cette ligne détermine si un paramètre ou une combinaison de paramètre ont un impact significatif. Alors, le pH et la température semblent avoir un effet négligeable lors des greffages. Le résultat obtenu par la charte de Pareto est logique, car comme nous l'avons mentionné précédemment dans le chapitre, la concentration du silane joue un rôle clé dans le processus de greffage.

Le logiciel *Statgraphics Plus* nous permet également de montrer l'influence de deux facteurs en fonction de la réponse (surface de réponses) comme on peut le remarquer sur les figures 6.18, 6.19 et 6.20. Les résultats obtenus sur ces figures viennent confirmer que le ratio est le seul paramètre à avoir un impact significatif sur la réponse. En effet, plus le ratio est augmenté, plus le taux de carbone greffé est augmenté.

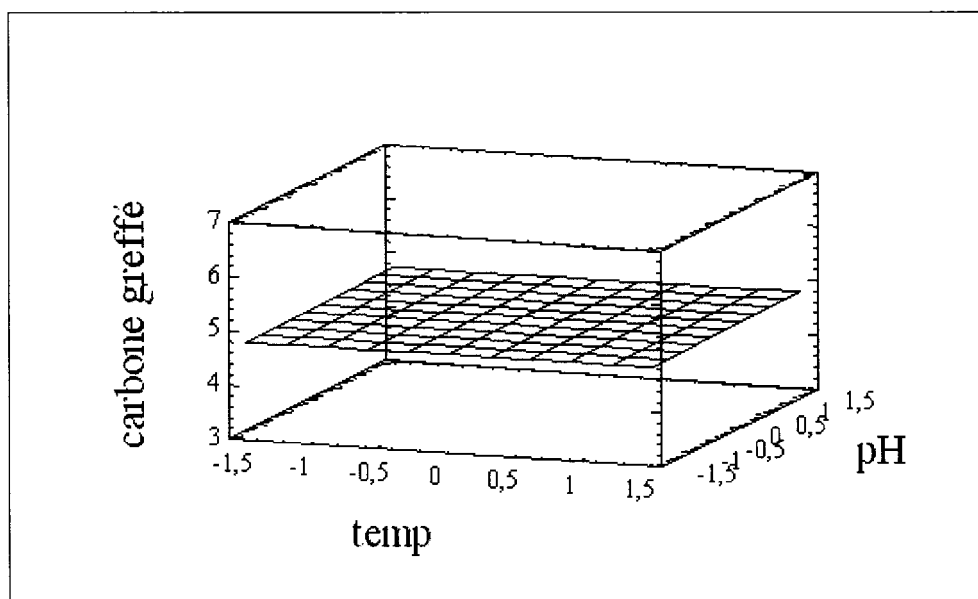


Figure 6.18 Influence de la température et du pH sur la quantité de carbone greffé.

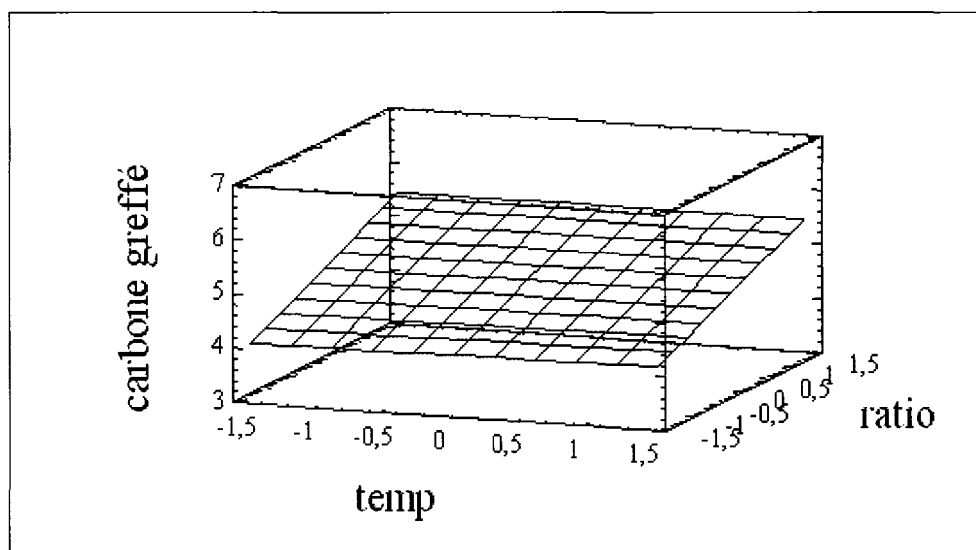


Figure 6.19 Influence de la température et du ratio sur la quantité de carbone greffé.

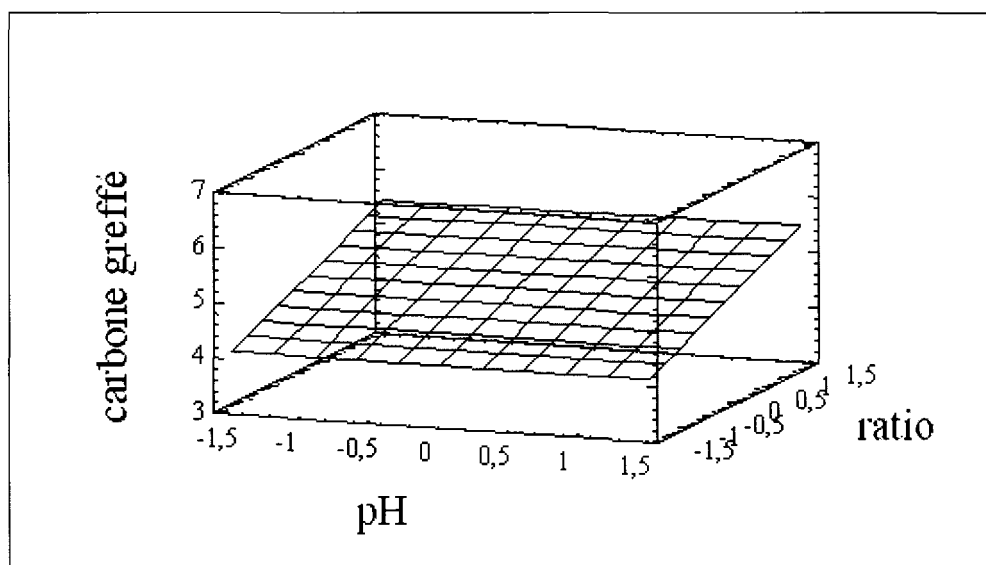


Figure 6.20 Influence du pH et du ratio sur la quantité de carbone greffé.

On doit se rappeler cependant qu'une concentration plus élevée en silane permet effectivement des taux de greffage plus élevés, mais a comme conséquence directe, une réduction des rendements de réactions de greffage. Les mêmes raisons que pour le

greffon 3-aminopropyltriéthoxysilane s'appliquent pour le greffon phényltriméthoxysilane. C'est-à-dire qu'à concentration élevée, les molécules de silane peuvent prendre moins d'expansion et ainsi, il y a un effet d'entassement plus grand entre les molécules. Alors, plus de molécules de silane peuvent interagir avec les silanols à la surface de la silice. Cependant, ce nombre de molécules pouvant interagir avec la silice est faible par rapport à la quantité de produit utilisée. C'est pour cette raison que lorsqu'on ajoute plus de silane lors des greffages, on obtient des taux de greffage plus élevés, mais des rendements plus faibles. En gros, ce phénomène s'explique par l'encombrement stérique.

6.2.3.3 Détermination des spectres IR

La spectroscopie infrarouge va nous permettre de caractériser la silice traitée avec le phényltriméthoxysilane. On devrait retrouver des bandes caractéristiques de ce greffon sur le spectre infrarouge. La figure 6.21 montre le spectre IR de la silice traitée avec le phényltriméthoxysilane. L'analyse du spectre est mise sous forme de tableau. Seulement les bandes principales des composés sont évaluées (voir tableau 6.18). Le spectre infrarouge de la silice traitée avec le phényltriméthoxysilane a été difficilement pris par dispersion dans du KBr. On constate néanmoins qu'il y a une différence avec le spectre IR de la silice non-traitée (figure 6.12). À la figure 6.22, on trouve des bandes caractéristiques au greffon phényltriméthoxysilane. À 1869 cm^{-1} , on observe les harmoniques des bandes de déformation hors du plan et dans le plan. Ces bandes sont typiques aux composés aromatiques. De plus, à 1636 et 1507 cm^{-1} , on remarque les bandes pour les vibrations d'allongement des liaisons C=C des noyaux aromatiques. Les bandes pour les vibrations d'allongement des liaisons C-H aromatiques ne sont pas observées sur le spectre. Celles-ci sont perdues dans la large bande caractéristique des vibrations d'allongement du lien O-H des silanols. La spectroscopie infrarouge est une méthode simple qui nous permet de vérifier rapidement si la surface de la silice a subi une modification.

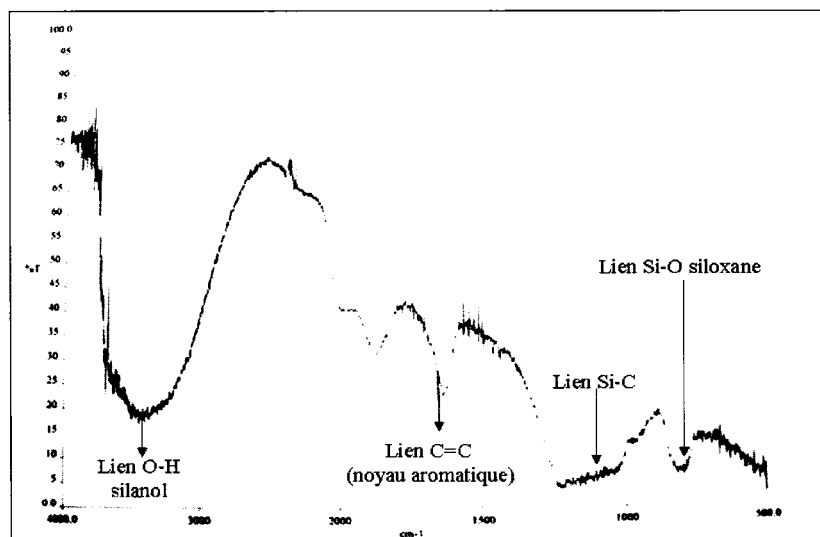


Figure 6.21 Spectre IR de la silice traitée avec le phényltriméthoxysilane.

Tableau 6.18 Identification de la silice traitée avec le phényltriméthoxysilane par spectroscopie infrarouge.

| Absorption (cm^{-1}) | Fonction | Bandes prévues (cm^{-1}) |
|------------------------------------|--|--|
| 3441 | vibrations d'allongement des liaisons SiO-H (silanol) | 3200-3700 |
| — | vibrations d'allongement des liaisons C-H (aromatique) | 3000-3100 |
| 1869 | Harmonique des bandes de déformation hors du plan et dans le plan (aromatique) | 1667-2000 |
| 1507 et 1636 | vibrations d'allongement des liaisons C=C des noyaux aromatiques | 1400-1600 |
| 1228 | vibrations de déformations angulaires des liens Si-C | 1220-1250 |
| 860 | vibrations d'allongement des liaisons Si-O (siloxane) | 830-1110 |

6.2.4 Adsorption des contaminants modèles sur la silice modifiée par phényltriméthoxysilane

Le greffage du phényltriméthoxysilane à la surface de la silice confère à cette dernière un caractère hydrophobe. C'est en se servant de ce caractère hydrophobe que nous allons pouvoir procéder à l'élimination de particules non chargées présents dans les eaux blanches industrielles. L'élimination des particules s'effectue par des liaisons de type hydrophobe entre la silice traitée et les particules de contaminant.

Les tests d'adsorption sont effectués sur des solutions de silice à une concentration de 0,9 %. Le pH lors des adsorptions est de 9 et la force ionique est variée. Les concentrations en NaCl peuvent être soit de 10^{-1} , 10^{-2} ou 10^{-3} M.

6.2.4.1 Adsorption de l'acide abiétique

La figure 6.22 montre les résultats d'adsorption de l'acide abiétique à différentes concentrations en NaCl.

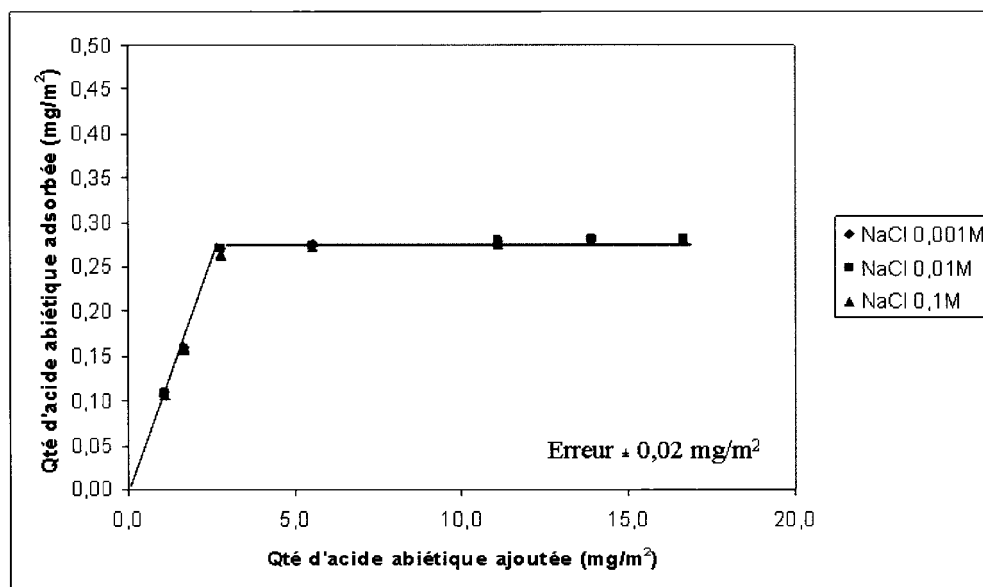


Figure 6.22 Adsorption de l'acide abiétique à différentes concentrations en NaCl sur des silices colloïdales modifiées avec le greffon phényltriméthoxysilane.

On remarque que l'adsorption se fait de façon graduelle jusqu'à l'obtention d'un plateau. Ce plateau constitue l'adsorption maximale, c'est-à-dire la plus grande quantité d'acide abiétique pouvant être enlevée. Le plateau est atteint lorsque environ $2,7 \text{ mg/m}^2$ d'acide abiétique est ajouté. L'adsorption maximale est près de $0,28 \text{ mg/m}^2$ et c'est la même pour les différentes concentrations en sel. La force ionique n'affecte pas l'adsorption de l'acide abiétique sur la silice traitée par le phényltriméthoxysilane. Il est normal que la force ionique ne joue pas de rôle important lors des adsorptions, car celles-ci s'effectuent par des liaisons hydrophobes qui ne font pas intervenir de charges. Alors, il n'y a aucune compétition entre les ions des électrolytes et les molécules d'acide abiétique pour se lier à la silice. Le fait que la force ionique n'affecte pas l'adsorption, nous confirme que les liaisons hydrophobes sont les principales interactions lors du phénomène d'adsorption.

L'encombrement stérique est le phénomène qui limite l'adsorption. Les molécules d'acide abiétique sont volumineuses avec la présence de 20 atomes de carbones. De plus, la présence de cycles dans la structure des molécules d'acide abiétique ne fait qu'augmenter l'encombrement stérique. Alors, ces contraintes stériques limitent la quantité de molécules d'acide abiétique pouvant se lier à la silice.

6.2.4.2 Adsorption de l'acide oléique

La figure 6.23 montre les résultats d'adsorption de l'acide oléique à différentes concentrations en NaCl. L'adsorption est graduelle jusqu'à ce qu'un plateau soit atteint. Ce plateau signifie qu'une quantité maximale d'acide oléique a été enlevée. Le plateau est atteint quand $1,6 \text{ mg/m}^2$ d'acide oléique est ajouté. Pour les différentes concentrations en sel, l'adsorption maximale est approximativement $0,9 \text{ mg/m}^2$. Les conclusions tirées à propos du fait que la force ionique ne joue pas de rôle sur l'adsorption de l'acide abiétique, sur les silices traitées par le phényltriméthoxysilane, sont également applicables dans le cas de l'adsorption de l'acide oléique.

Encore une fois, on attribue l'atteinte d'un plateau (adsorption maximale) à l'encombrement stérique. Les molécules d'acide oléique occupent un certain volume

stérique qui empêche d'autres molécules de pouvoir s'approcher d'elles et ainsi d'avoir accès à la surface de la silice.

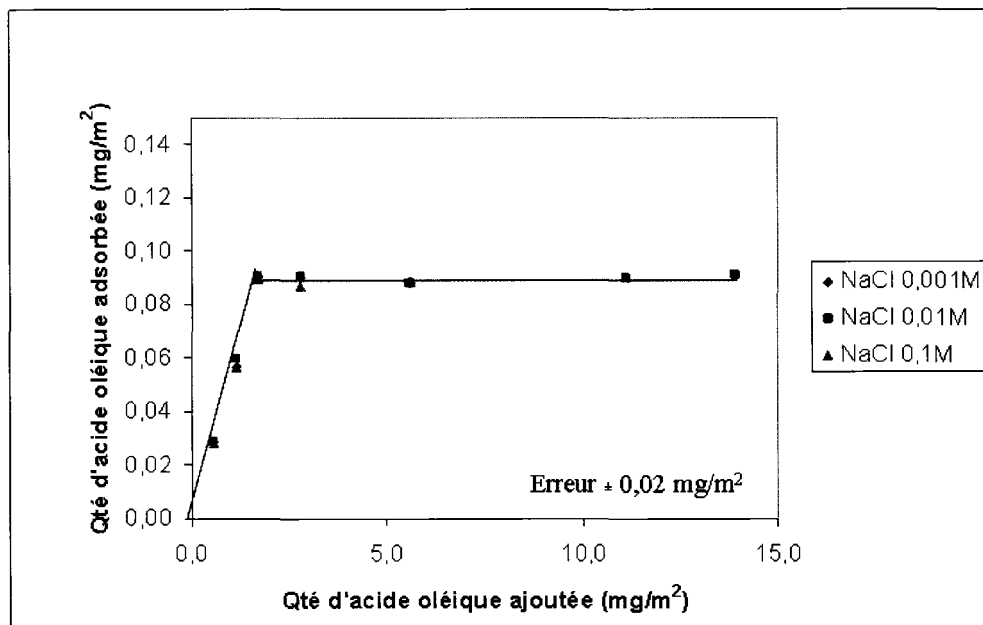


Figure 6.23 Adsorption de l'acide oléique à différentes concentrations en NaCl sur des silices colloïdale modifiées avec le greffon phényltriméthoxysilane.

6.3 Comparaison entre les deux greffons

À la suite des résultats obtenus pour les différents greffons, il semble intéressant de faire une comparaison entre ces derniers. La comparaison se fera au niveau des taux de greffage à la surface de la silice, de la capacité d'adsorption et du caractère hydrophobe des différents greffons.

6.3.1 Comparaisons des taux de greffage à la surface de la silice

Si on revient aux tableaux 6.12 et 6.17, on constate tout de suite qu'il y a une différence entre les taux de greffage obtenus avec le greffon 3-aminopropyltriéthoxysilane et le greffon phényltriméthoxysilane. Des taux de greffage supérieurs sont atteints avec le greffon 3-aminopropyltriéthoxysilane. On explique ce phénomène par le fait qu'il y a

présence d'un groupement réactif (amine) dans le greffon 3-aminopropyltriéthoxysilane. Cette fonction amine catalyse le greffage covalent du silane avec la surface de la silice. La présence d'un groupement amine dans le silane permet des réactions autocatalysées et implique une réactivité plus importante de ce type de greffon.

L'encombrement stérique peut aussi expliquer en partie pourquoi des taux de greffage supérieurs sont atteints avec le greffon 3-aminopropyltriéthoxysilane. Le phényltriméthoxysilane possède dans sa structure un cycle benzénique alors que le 3-aminopropyltriéthoxysilane possède une chaîne linéaire amine. Un cycle benzénique va donc générer beaucoup plus de gêne stérique qu'une chaîne linéaire courte. Il y a alors plus de chance qu'une quantité plus grande de molécules de 3-aminopropyltriéthoxysilane puissent se fixer à la surface de la silice.

6.3.2 Comparaison de la capacité d'adsorption entre les deux greffons

Cette partie est une suite logique de la section 6.3.1. On a pu constater au chapitre 6, avec l'aide des figures d'adsorption, que la silice traitée avec le 3-aminopropyltriéthoxysilane permettait une meilleure adsorption d'acide abiétique et oléique que la silice traitée avec le phényltriméthoxysilane. L'explication est simple, la silice traitée avec le 3-aminopropyltriéthoxysilane présente des taux de greffage plus élevés. Donc, plus de molécules de 3-aminopropyltriéthoxysilane se fixe à la surface de la silice. Ainsi, une plus grande quantité de carbone est présente à la surface de la silice pour interagir par liaisons hydrophobes avec les chaînes carbonées des différents acides.

6.3.3 Comparaison du caractère hydrophobe

L'élimination des acides gras et résiniques s'effectue dans notre étude en rendant la surface de la silice colloïdale hydrophobe. La silice hydrophobe permet des liaisons hydrophobes entre elle et les composés acides. Alors, plus une silice est hydrophobe, plus elle devrait permettre l'adsorption de composés acides (gras ou résiniques) à sa surface. C'est ce que nous avons tenté de vérifier en effectuant des mesures d'hydrophobicité à partir d'un tensiomètre. Le tensiomètre Krüss K12 permet de mesurer les angles de contact des différentes silices traitées.

Les premières mesures se font sur de la silice non traitée et avec comme liquide de l'hexane. L'hexane est un liquide non polaire qui permet un mouillage total de la surface des particules étudiées. Ainsi, on assume l'angle de contact à zéro pour ce type de produit et nous sommes en mesure d'évaluer le facteur « c » dans l'équation de Washburn (voir chapitre 5).

Le tensiomètre enregistre des mesures de masse en fonction du temps dès que le liquide entre en contact avec le bord inférieur du porte-échantillon. Lorsque l'analyse est terminée, on tire un graphique de la masse au carré en fonction du temps. De ce graphique, on tire la pente de la partie linéaire seulement. La figure 6.24 montre les résultats obtenus entre la silice non-traitée et l'hexane. À partir de la pente ($1,07\text{E-}05$) de la partie linéaire, on trouve une valeur de $4,44\text{E-}13 \text{ m}^5$ pour le facteur « c » de l'équation de Washburn. Ce facteur reste fixe pour la suite des expériences.

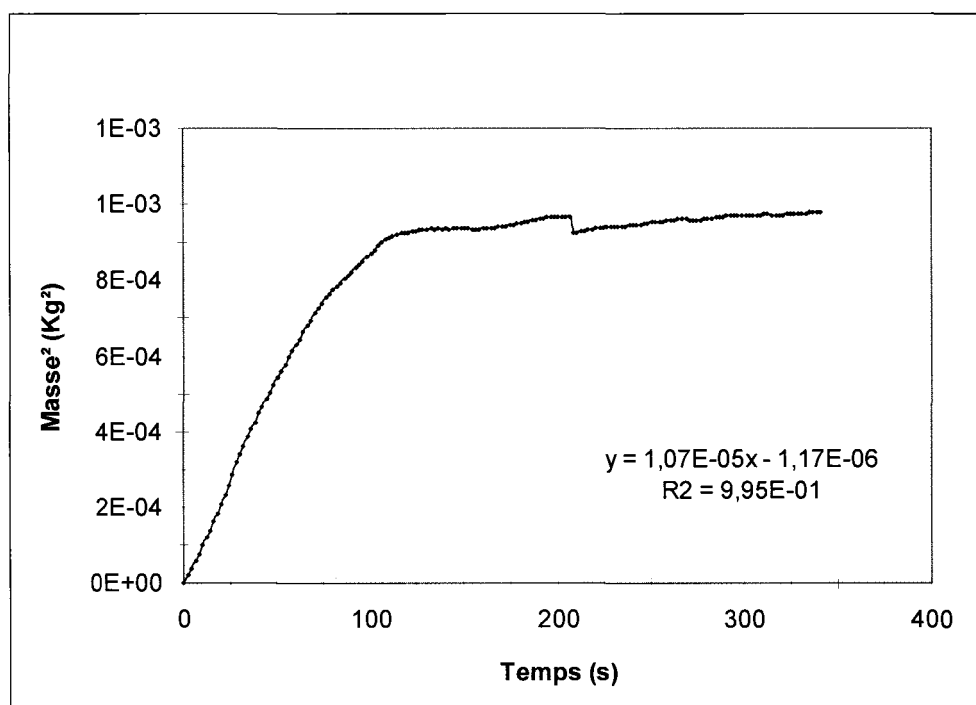


Figure 6.24 Sorption silice non-traitée + hexane.

La figure 6.25 montre les mesures d'hydrophobicité exécutées sur la silice traitée par le 3-aminopropyltriéthoxysilane et le phényltriméthoxysilane. Le solvant utilisé pour ces essais est de l'eau déminéralisée. Encore une fois, on se sert de la portion linéaire des courbes à la figure 6.25 et on détermine l'équation de ces droites. L'équation pour la courbe de la silice traitée avec le 3-aminopropyltriéthoxysilane est :

$$y = 5,94E-06x - 4,25E-05 \quad \text{Équation 6.2}$$

L'équation pour la courbe de la silice traitée avec le phényltriméthoxysilane est :

$$y = 8,90E-06x - 8,24E-05 \quad \text{Équation 6.3}$$

On utilise la pente de ces courbes pour calculer des angles de contact (voir chapitre 5). Ces angles de contact indiquent le niveau d'hydrophobicité des substances.

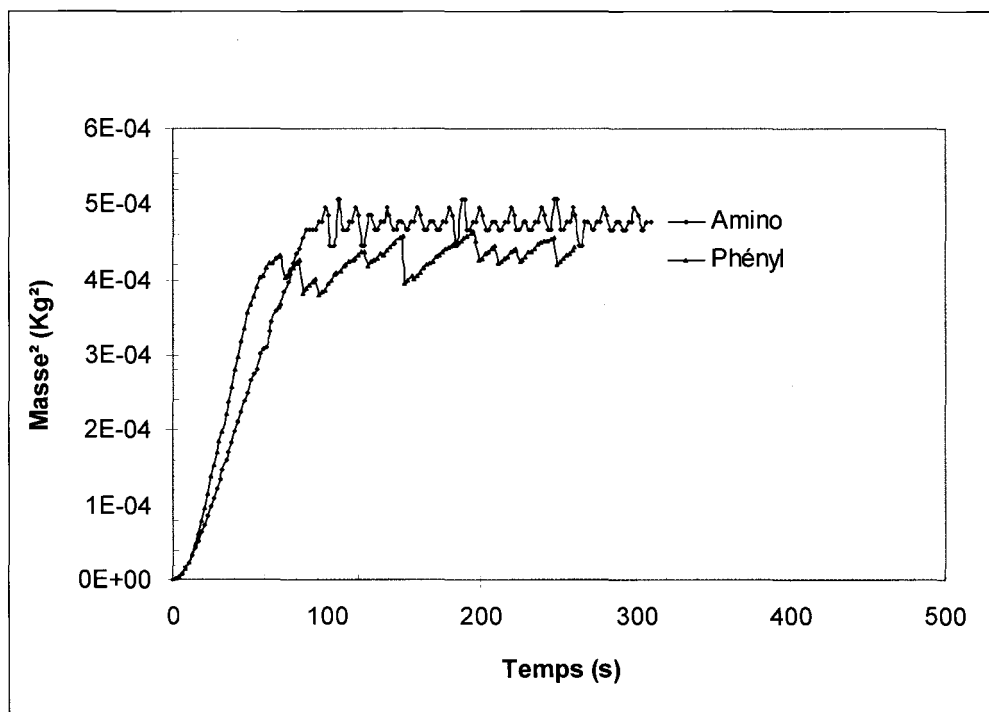


Figure 6.25 Sorption silice traitée + eau.

Pour la silice traitée avec le 3-aminopropyltriéthoxysilane, on trouve un angle de contact de 79° et un angle de $73,2^\circ$ pour la silice traitée avec le phényltriméthoxysilane. Un essai a également été effectué sur de la silice non-traitée. Un angle de contact de $59,4^\circ$ a été trouvé. Cette valeur est très proche d'une valeur trouvée ($54,2^\circ$) dans la littérature (66). Un changement dans les angles de contact est observé pour les deux types de greffon, ce qui indique un changement dans la nature de la silice. Plus l'angle de contact s'élève, plus la surface est hydrophobe. Étant donné que les angles de contact pour les silices traitées sont plus élevés que l'angle de contact de la silice non traitée, nous sommes en mesure d'affirmer que nous avons rendu la surface de la silice hydrophobe. On constate également que l'angle de contact de la silice modifiée avec le greffon 3-aminopropyltriéthoxysilane est plus élevé que celui de la silice modifiée avec le greffon phényltriméthoxysilane. Cette constatation semble corroborer l'affirmation que nous avons faite au sujet de l'adsorption. Une substance plus hydrophobe permet une meilleure adsorption de composés hydrophobes. L'hydrophobicité d'un composé organique est établi à partir de sa composition moléculaire. La tendance d'un atome (ou d'un groupe d'atomes) à interagir avec l'eau est fonction de sa nature chimique, de sa position dans la molécule et des groupes fonctionnels auxquels il appartient. La présence d'ions est l'une des causes de la solubilité d'une molécule dans l'eau. Alors que des chaînes de carbone aliphatiques et aromatiques sont apolaires et donc, confère un caractère hydrophobe aux molécules. Dans le cas, de la molécule du greffon 3-aminopropyltriéthoxysilane, il y a présence d'un petit pôle hydrophile sur la fonction amine. Cependant, les amines forment des liaisons hydrogènes assez faibles et donc, leur hydrosolubilité est faible. De plus les amines de plus de 6 atomes de carbone sont pratiquement insolubles dans l'eau. Alors, le 3-aminopropyltriéthoxysilane est considéré comme une molécule hydrophobe. La molécule de phényltriméthoxysilane est apolaire et aucune interaction n'est possible avec l'eau. Cette molécule est insoluble et possèdent un caractère très hydrophobe. Pour ce qui est de l'acide abiétique et oléique, ce sont des molécules considérées comme très hydrophobes, car ils ne présentent qu'un tout petit pôle hydrophile sur la partie de la fonction carboxylique et une énorme partie correspondant à tous le reste de leur molécule.

Chapitre 7 - Conclusions

L'objectif principal de l'étude est de procéder à l'élimination de substances dissoutes et colloïdales. Nous avons pu constater que l'emploi de silices colloïdales modifiées par des organosilanes a permis de réduire la concentration des contaminants dans l'eau.

Deux organosilanes ont été sélectionnés pour modifier la surface de la silice. Il s'agit du 3-aminopropyltriéthoxysilane et du phényltriméthoxysilane. Le pH, la température et le ratio silane/silice sont les paramètres étudiés lors des greffages. Pour les deux greffons, les résultats ont été clairs, seul le ratio silane/silice a un impact significatif sur les taux de greffage.

Cependant, le 3-aminopropyltriéthoxysilane a permis des taux de greffage plus élevés que le phényltriméthoxysilane. Cette constatation a été attribuée au fait que le 3-aminopropyltriéthoxysilane possède un groupement réactif (amine) qui permet une catalyse du greffage. Alors, la condensation du silane avec la surface de la silice est aidée. Aussi, les molécules de 3-aminopropyltriéthoxysilane occupent un espace stérique moins grand que celles du phényltriméthoxysilane. Ceci permet la présence de plus de molécules de 3-aminopropyltriéthoxysilane à la surface de la silice.

La spectroscopie infrarouge a été utilisée afin de confirmer la modification de la surface des silices. Les spectres IR ont révélé la présence de bandes caractéristiques aux deux composés modificateurs, nous prouvant bien qu'il y a eu modification.

Des mesures d'angle de contact ont aussi été prises sur les silices traitées afin d'avoir une idée du caractère hydrophobe de celles-ci. Les résultats ont démontré que la silice traitée avec le 3-aminopropyltriéthoxysilane possède le caractère hydrophobe le plus grand. Ce résultat semble logique puisque ce greffon a les meilleurs taux de greffage.

Les silices traitées par le 3-aminopropyltriéthoxysilane et le phényltriméthoxysilane ont été soumises à des tests d'adsorption d'acide abiétique et oléique. Les résultats ont été positifs dans les deux cas. Ces silices modifiées permettent l'élimination de ces

substances. La silice modifiée par le 3-aminopropyltriéthoxysilane a permis les plus grandes adsorptions. Ce résultat est attendu puisque la silice traitée avec le 3-aminopropyltriéthoxysilane montre les meilleurs taux de greffage. Ainsi, plus de molécules de greffon sont présentes à la surface de la silice pour interagir par liaisons hydrophobes avec les chaînes carbonées des acides.

Finalement, nous pouvons conclure que les silices modifiées par des organosilanes permettent l'élimination de substances dissoutes et colloïdales. Une autre étude devra être faite pour vérifier si ces silices modifiées sont aussi efficaces pour éliminer les MDC dans une eau blanche industrielle. L'effet des fibres et fines et la présence d'autres contaminants pourront être évalués. Après adsorption des contaminants, les silices seront éliminées dans la feuille de papier.

Nous pensons cependant qu'un procédé impliquant des silices modifiées pourra être utilisé dans le futur par les industries papetières pour nettoyer leur eau blanche. L'ampleur économique d'un tel projet devra être évaluée.

Bibliographie

1. Alén, R., "Structure and Chemical Composition of Wood", Papermaking Science and Technology, Tappi Press, Helsinki, Book 3, Chap. 1, pp. 18-24 (2000)
2. Bristow, J., A., Kolseth P., "Paper: Structure and Properties", Coll. International Fiber Science and Technology Series, Marcel Dekker, New York, 390 pp. (1986)
3. Gérard, M., "Le papier", Coll. Que sais-je ?, Presses universitaires de France, 4^{ème} édition, Paris, 127 p. (1984)
4. De Montigny, R., "La fabrication du papier", Conseil des Producteurs de Pâtes et Papiers du Québec, Québec, 79 p. (1969)
5. Thibodeau, J-B., " Application de la zéolite dans la fabrication de papiers à valeur ajoutée ", M. Sc. Pâtes et Papiers, Université du Québec à Trois-Rivières, Canada (2005)
6. Kappel, J., "Mechanical Pulps : From Wood to Bleached Pulp", TAPPI press, New York, 396 p. (1999)
7. Sunsbolm, J., "Mechanical Pulping", Papermaking Science and Technology, Tappi Press, Helsinki, Book 5, Chap. 2, pp. 18 (2000)
8. Thornton, J., Ekman R., Holmbom B., Eckerman C., "Release of potential "anionic trash" in peroxide bleaching of mechanical pulp", Paperi Ja Puu, vol.75 n°6, pp. 426-431, (1993)
9. Sundberg A., Ekman R., Holmbom B., Sundberg K., Thornton J., "Interactions between dissolved and colloidal substances and a cationic fixing agent in mechanical pulp suspensions", Nordic Pulp & Paper Research Journal, vol.8 n°1, pp. 226-231, (1993)

10. Linhart F., Auhorn W.J., Degen H.J., Lorz R., "Anionic trash": controlling detrimental substances, *Tappi J.*, vol.70 n°10, pp. 79-85, (1987)
11. Stebbing, D., "The potential of fungal culture filtrate treatment to reduce extractive levels in newsprint mill white-water systems", *Pulp Paper Can.*, vol.100 n°3, pp. 46-49, (1999)
12. Webb, L., "Papermaking's problem substances interfere with machine runnability", *Pulp and Paper*, Vol. 71, no. 11, pp. 69-74, (Nov. 1997)
13. Redeborn, S., Johansson, S., "The use of a nanoparticle system and white water characterization for successful production of woodcontaining paper", 6th Int. Conf. on new available technologies, Stockholm Sweden, pp. 257-263, 1-4 June 1999
14. Holmbom B., "Molecular interactions in the wet end of papermaking", *Int. Paper and Coatings Chemistry Symposium*, Ottawa, (11-13 June 1996), pp. 97-104
15. Theodore, M., G., Xie, T., Boegh, H., K., "Variation of white water composition in a TMP and DIP newsprint paper machine", *Tappi J.*, Vol.80 n°8, pp. 163-173, (1997)
16. Nylund J., Rosenholm J.B., Byman-Fagerholm, H., "Physico-chemical characterization of colloidal material in mechanical pulp", *Nordic Pulp and Paper Research J.*, Vol.8 n°3, pp. 280-283, (1993)
17. Holmberg M., "Paper machine water chemistry", *Papermaking Science and Technology 4. Papermaking chemistry*, edited by Gullichsen J, Paulapuro H, Neimo L, Chap.8, pp. 204-221, (1999)
18. http://fr.wikipedia.org/wiki/Image:Acide_r%C3%A9sinique.jpg#filehistory, Wikipédia, L'encyclopédie libre
19. <http://www.123bio.net/cours/biochstruct/acgras.html>, Biologie et Recherche
20. Les molécules de la vie, <http://ici.cegep-ste-foy.qc.ca>

21. Structure de la lignine,
http://fr.wikipedia.org/wiki/Image:Structure_de_la_Lignine.jpg
22. Acide poly-galacturonique, http://fr.wikipedia.org/wiki/Image:800px-acide_Polygalacturonique.png
23. Wagberg L., Odberg L., “The action of cationic polyelectrolytes used for the fixation of dissolved and colloidal substances”, Nordic Pulp and Paper Research J., vol.6 n°3, pp. 127-135, (1991)
24. Kekkonen J., Stenius P., “Interactions of oxide surfaces with dissolved and colloidal substances released in mechanical pulping”, Nordic Pulp and Paper Research J., vol.14 n°4, pp. 300-309, (1999)
25. Cantrell, J. A., LeFevre, G., “ Control of detrimental substances”, Spring Conference Preprint, Session 2, Paper no.2, Whistler-BC (1989)
26. Demande Chimique en Oxygène,
http://fr.wikipedia.org/wiki/Demande_chimique_en_oxyg%C3%A8ne
27. Exemples de charges polluantes émises,
<http://ces.iisc.ernet.in/energy/HC270799/HDL/ENV/envfr/vol257.htm>
28. Wagberg L., Asell I., “The action of cationic polymers in the fixation of dissolved and colloidal substances”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects vol.104 n°2-3, pp. 169-184, (1995)
29. Eklund,D., Lindström, T., “ Paper chemistry : An introduction”, Chap. 2, DT Paper Science Publications, Grankulla, Finland, pp. 8-62 (1991)
30. Vanerek, A., Alince, B., Van De Ven, T., G., M., “ Colloidal behaviour of ground and precipitated calcium carbonate fillers : Effects of cationic polyelectrolytes and water quality”, Journal Pulp Paper Sc., Vol.26 n°4, pp. 135-139(2000)

31. Nylund J., Lagus O., Rosenholm J.B., “Dissolved and colloidal substances from mechanical pulp suspensions – stability and flocculation behaviour”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 104 n°2-3, pp. 137-146, (1995)
32. Eklund, D., Lindström, T., “Paper chemistry : an introduction”, Chap. 7, DT Paper Science Publications, Grankulla, Finland, pp. 145-181, (1991)
33. Gill R.I.S., “Chemical control of deposits – scopes and limitations”, *Paper Technology & Industry*, vol.37 n°6, pp. 23-31, (1996)
34. Sundberg A., Ekman R., Holmbom B., Grönfors H., “Interactions of cationic polymers with components in thermomechanical pulp suspensions”, *Paperi Ja Puu*, vol.76 n°9, pp. 593-598, (1994)
35. Alince, B., Van De Ven, T., “Effect of polyethylene oxide and kraft lignin on the stability of clay and its deposition on fibers”, *Tappi J.*, Vol.80 n°8, pp. 181-186, (1997)
36. Introduction à la minérologie, <http://www.univ-fcomte.fr>
37. Iler, R., K., “The chemistry of silica”, A Wiley-Interscience publication, New York, J. Wiley, 866 p. (1979)
38. Bernal, J., D., “Physical basis of life”, *Proceedings of the Physical Society, Section A*, Vol.62 n°9, pp.537-558, (1949)
39. Cloud, P., E., Jr., “Significance of the Gunflint (Precambrian) Microflora”, *Science*, vol. 148, n°3666, pp. 27-35 (1965)
40. Paquien, J-N., “Étude des propriétés rhéologiques et de l'état de dispersion de suspensions PDMS/Silice”, Thèse de Doctorat, École Doctorale Matériaux de Lyon, (2003)

41. Vansant, E., F., Van der Voort, p., Vrancken, K., C., "Characterization and chemical modification of silica surface", Amsterdam:Elsevier, 556p. (1996)
42. Persello, J., "Adsorption on silica surfaces", Chap.10, Edité par Papirer E., Marcel Dekker Inc., p. 297-342 (2000)
43. Guyard, A., "Rétention d'encre par des matériaux poreux nanostructurés : Interaction de surface polymère/SiO₂ et structure des composites formés", Thèse de Doctorat en Co-Tutelle, Université du Québec à Trois-Rivières, Université de Franche-Comté, (2004)
44. Vranckent, K., C., Van Der Voort, P., Possemiers, K., Vansant, E., F., "Surface and Structural Properties of Silica Gel in the Modification with γ -Aminopropyltriethoxysilane", Journal of Colloid and Interface Science, Vol.174 n°1, pp. 86-91 (1995)
45. Peditto, F., "Photopolymerized Micro- and Nano-composites : Interface chemistry and its role on interfacial adhesion", Thèse de Doctorat, École Doctorale Matériaux de Lyon, (2004)
46. Unger, J., Kumar, D., Ehwald, V., Grossmann, F., "Adsorption on silica surfaces from solution and its impact on chromatographic separation techniques", Chap.17, Edité par Papirer E., Marcel Dekker Inc., pp. 565-596 (2000)
47. Flinn, D., H., Guzonas, D., A., Yoon, R-H., "Characterization of silica surfaces hydrophobized by octadecyltrichlorosilane", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 87 n°3, pp. 163-176, (1994)
48. Kazakevich, Y., V., Fadeev, Y., "Adsorption characterization of oligo (dimethylsiloxane)-Modified silicas : An example of highly hydrophobic surfaces with non-aliphatic architecture", Langmuir, vol. 18 n°8, pp. 3117-3122, (2002)

49. Denoyel, R., H., Glez, J., C., Trens, P., "Grafting γ -Aminopropyltriethoxysilane onto silica: consequence on polyacrylic acid adsorption", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 197 n°1-3, pp. 213-223, (2002)
50. Yamashita, H., Maekawa, K., Nakao, H., Anpo, M., "Efficient adsorption and photocatalytic degradation of organic pollutants diluted in water using fluoride-modified hydrophobic mesoporous silica", *Applied Surface Science*, vol. 237 n°1-4, pp. 393-397, (2004)
51. Shirono, S., Amano, Y., Kawaguchi, M., Kato, T., "Characteristics of Alkyltrimethoxysilane-Treated fumed silicas and rheological behavior of fumed silica suspensions in an epoxy resin", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 239 n°2, pp. 555-562, (2001)
52. Simon, A., Cohen-Bouhacina, T., Porté, M., C., Aimé, J., P., Baquey, C., "Study of two grafting methods for obtaining a 3-aminopropyltriethoxysilane monolayer on silica surface", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 251 n°2, pp. 278-283, (2002)
53. Castaing, J-C., "Stabilisation stérique de petites particules de silice monodisperses en solvant organique par greffage de longues chaînes de polydiméthylsiloxane et applications", *Thèse de Doctorat, Université de Paris 6*, (1996)
54. Buzek, F., Rathousky J., "Stoichiometry and kinetics of the reaction of silica with organosilicon compounds", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 79 n°1, pp. 47-55, (1981)
55. Barthel, H., "Surface interactions of dimethylsiloxo group-modified fumed silica", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 101 n°2-3, pp. 217-226, (1995)
56. Chatelin, R., "Greffage et réticulation des polymères polyhydroxyles irradiation industrielle", *Diplôme d'ingénieur*, (1971)

57. Borbély, E., Erdélyi, J., “Grafting of industrial cellulose pulp with vinyl acetate monomer by ceric ion redox system as initiator”,
www.bmf.hu/journal/Borbelyne_1.pdf
58. Sall, J., Creighton, L., Lehman, A., “JMP Start Statistics” Thomson Brooks/Cole, 3^{ème} edition, 551 p. (2005)
59. Analyseur 550 de teneur en Carbone Organique Total, Manuel d'utilisation,
http://www.thorntoninc.com/thorntoneu/fr/french_om84428.pdf
60. Guérin, L., “Devenir des polluants inorganiques contenus dans les résidus solides issus de la combustion des déchets ménagers. Spéciation et élaboration de tests de mobilité en vue de leur stockage ou de leur valorisation”, Thèse de Doctorat, Université de Toulon et du Var, (2000)
61. Analyseur de Carbone, <http://www.er.uqam.ca/nobel/labscenv/carbon2.htm>
62. Méthode d'analyse, Détermination du carbone dans les solides : dosage par spectrophotométrie infrarouge,
<http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA410C10.pdf>
63. Malvern Instruments, <http://www.malverninstruments.fr>
64. Eklund, D., Lindström, T., “ Paper chemistry : An introduction”, Chap. 4, DT Paper Science Publications, Grankulla, Finland, pp. 89-105, (1991)
65. La solution de mouillage dans le procédé offset,
<http://cerig.efpg.inpg.fr/lcg/Dossiers/SDM/Chap-III.html>
66. Siebold, A., Walliser, A., Nardin, M., Oppliger, M., Schultz, J., “Capillary rise for thermodynamic characterization of solid particle surface”, Journal of Colloid and Interface Science, vol. 186 n°1, pp. 60-70, (1997)
67. Krüss, <http://www.kruss.fr/>

68. Spectroscopie Infrarouge,
<http://www.chez.com/dalmeyda/cours/spectro/IRspectro.htm>
69. Persello, J., Guillet, A., “Dispersion des silices par des silanes organofonctionnels”,
Dispersabilité, EDP Sciences, France, pp. 139-153, (2000)

Annexe A

Les tableaux A1 à A3 sont attribués au deuxième essai par la méthode de centrifugation. Une quantité de 19,84 g de solution de silice a été utilisée pour cette centrifugation (vitesse 10 000 rpm).

Tableau A1 Détermination du nombre de mg de greffon dans la partie surnageant du deuxième essai à la centrifuge.

| Résultats COT (ppm) | mg de greffon pour 200 μ L | mg de greffon solution entière |
|-------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 141,3 | 0,058 | 20,2 |
| 138,7 | 0,057 | 19,8 |
| 147,6 | 0,061 | 21,1 |
| Valeurs moyennes | | |
| 142,5 | 0,058 | 20,4 |

Tableau A2 Détermination du nombre de mg de greffon sur la silice.

| Masse de carbone/masse échant. (μ g/g) | mg de greffon sur silice |
|---|--------------------------|
| 10345 | 8,5 |
| 10315 | 8,5 |
| 10330 | 8,5 |
| Valeurs moyennes | |
| 10330 | 8,5 |

Tableau A3 Bilan de matière entourant le deuxième essai à la centrifugeuse.

| Bilan de matière | |
|--|------|
| Masse initiale _{exp.} de greffon (mg) | 29,8 |
| Masse de greffon sur silice (mg) | 8,5 |
| Masse de greffon dans surnageant (mg) | 20,4 |
| Masse de greffon (surnageant+silice) (mg) | 28,9 |
| Rendement (%) | 96,8 |

Les tableaux A4 à A6 sont attribués au troisième essai par la méthode de centrifugation. Une quantité de 20,01 g de solution de silice a été utilisée pour cette centrifugation (vitesse 10 000 rpm).

Tableau A4 Détermination du nombre de mg de greffon dans la partie surnageant du troisième essai à la centrifuge.

| Résultats COT (ppm) | mg de greffon pour 200µL | mg de greffon solution entière |
|----------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|
| 143,5 | 0,059 | 20,6 |
| 142,4 | 0,058 | 20,4 |
| 146,7 | 0,060 | 21,0 |
| Valeurs moyennes | | |
| 144,2 | 0,059 | 20,7 |

Tableau A5 Détermination du nombre de mg de greffon sur la silice.

| Masse de carbone/masse échant. ($\mu\text{g/g}$) | mg de greffon sur silice |
|--|--------------------------|
| 10461 | 8,6 |
| 10295 | 8,4 |
| 10347 | 8,5 |
| Valeurs moyennes | |
| 10368 | 8,5 |

Tableau A6 Bilan de matière entourant le troisième essai à la centrifugeuse.

| Bilan de matière | |
|--|------|
| Masse initiale _{exp.} de greffon (mg) | 30,1 |
| Masse de greffon sur silice (mg) | 8,5 |
| Masse de greffon dans surnageant (mg) | 20,7 |
| Masse de greffon (surnageant+silice) (mg) | 29,2 |
| Rendement (%) | 97,0 |

Les tableaux A7 à A9 sont attribués au deuxième essai par la méthode de filtration. Une quantité de 15,78 g de solution de silice a été utilisée pour cette filtration.

Tableau A7 Détermination du nombre de mg de greffon dans le filtrat du deuxième essai par filtration.

| Résultats COT (ppm) | mg de greffon pour 200 μ L | mg de greffon dans le filtrat total |
|---------------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| 147,2 | 0,060 | 14,8 |
| 148,3 | 0,061 | 14,9 |
| 146,6 | 0,060 | 14,7 |
| Valeurs moyennes | | |
| 147,4 | 0,060 | 14,8 |

Tableau A8 Détermination du nombre de mg de greffon sur la silice (méthode filtration).

| Masse de carbone/masse échant. (μ g/g) | mg de greffon sur silice |
|---|--------------------------|
| 10308 | 6,8 |
| 10554 | 6,9 |
| 10298 | 6,7 |
| Valeurs moyennes | |
| 10387 | 6,8 |

Tableau A9 Bilan de matière entourant le deuxième essai par filtration.

| Bilan de matière | |
|--|------|
| Masse initiale _{exp.} de greffon (mg) | 23,7 |
| Masse de greffon sur silice sèche (mg) | 6,8 |
| Masse de greffon dans filtrat (mg) | 14,8 |
| Masse de greffon (filtrat+silice) (mg) | 21,6 |
| Rendement (%) | 91,0 |

Les tableaux A10 à A12 sont attribués au troisième essai par la méthode de filtration.
 Une quantité de 16,79 g de solution de silice a été utilisée pour cette filtration.

Tableau A10 Détermination du nombre de mg de greffon dans le filtrat du troisième essai par filtration.

| Résultats COT (ppm) | mg de greffon pour 200 μ L | mg de greffon dans filtrat total |
|---------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| 150,1 | 0,062 | 15,3 |
| 149,9 | 0,061 | 15,3 |
| 153,7 | 0,063 | 15,7 |
| Valeurs moyennes | | |
| 151,2 | 0,062 | 15,4 |

Tableau A11 Détermination du nombre de mg de greffon sur la silice (méthode filtration).

| Masse de carbone/masse échant. ($\mu\text{g/g}$) | mg de greffon sur silice |
|--|---------------------------------|
| 10330 | 7,2 |
| 10444 | 7,3 |
| 10429 | 7,3 |
| Valeurs moyennes | |
| 10401 | 7,2 |

Tableau A12 Bilan de matière entourant le troisième essai par filtration.

| Bilan de matière | |
|--|------|
| Masse initiale _{exp.} de greffon (mg) | 25,2 |
| Masse de greffon sur silice sèche (mg) | 7,2 |
| Masse de greffon dans filtrat (mg) | 15,4 |
| Masse de greffon (filtrat+silice) (mg) | 22,7 |
| Rendement (%) | 89,9 |